

SÉRIE A, N° 119

N° d'Ordre :

141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Minas NERSESIAN

1^{re} THÈSE. — Sur L'Action de la Propyl n-hexylcétone
sur les composés organo-halogéno-magnésiens.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 DÉC 1924 devant la Commission d'examen

MM. HALLER, *Président*

J. PERRIN

BLAISE

} *Examineurs*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1924

1926



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553021_0002

SÉRIE A, N° 119
N° d'Ordre :
141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Minas NERSESIAN

1^{re} THÈSE. — Sur L'Action de la Propyl n-hexylcétone
sur les composés organo-halogéno-magnésiens.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1924 devant la Commission d'examen

MM. HALLER, *Président*

J. PERRIN

BLAISE

} *Examineurs*

PARIS

JOUVÉ & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1924

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires.
 P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ.
 PRUVOT.



	ÉMILE PICARD.	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	KOENIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS.	Chimie (Enseignement P.C.N.)
	JANET	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.	Minéralogie.
	ANDOYER.	Astronomie.
	PAINLEVÉ.	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN.	Chimie physique.
<i>Professeurs</i>	ABRAHAM.	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	LAPICQUE.	Physiologie.
	GENTIL.	Géographie physique.
	VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON.	Physique générale.
	DRACH.	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.	Physique.
	Charles PÉREZ.	Zoologie.
	LEDUC	Physique théorique et physique céleste.
	Léon BERTRAND	Géologie appliquée et géologie régionale.
	DANGEARD.	Botanique.
	LESPIEAU	Théories chimiques.
	RABAUD	Biologie expérimentale.
	PORTIER	Physiologie comparée.
	MAURAIN	Physique du globe.
	MONTEL	Mathématiques générales.
	WINTREBERT	Anatomie et Histologie comparées.
	DUBOSCQ	Biologie maritime.
	N.	Géométrie supérieure.

	HÉROUARD	Zoologie.
	Rémy PERRIER.	Zoologie (Enseignement P.C.N.).
	SAGNAC.	Physique théorique et physique céleste.
	BLAISE.	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P.C.N.).
	AUGER.	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.	Chimie minérale.
	GUILLET	Physique.
	JULIA	Mathématiques générales.
	MAUGUIN	Minéralogie.
	BLARINGHEM.	Botanique.
	MICHEL-LÉVY	Pétrographie.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Commandeur de la Légion d'honneur

*Témoignage de profonde gra-
titude et de respectueux dévoû-
ment.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA SŒUR

PREMIÈRE THÈSE

SUR L'ACTION DE LA PROPYL-N-HEXYLCÉTONE

SUR LES COMPOSÉS ORGANO-HALOGÉNO-MAGNÉSIENS

INTRODUCTION

Une des conséquences de la découverte des composés organo-métalliques est la possibilité de réaliser la synthèse d'un nombre considérable de substances, différentes par leur composition et, par conséquent aussi, par leurs propriétés.

Parmi ces composés, les combinaisons organo-métalliques du zinc et celles du magnésium constituent, à l'heure actuelle, des réactifs précieux quand on a en vue la synthèse des alcools tertiaires. Ces combinaisons, en effet, réagissent sur les substances qui renferment dans leur molécule un groupement — CO, et donnent ainsi naissance à ces alcools.

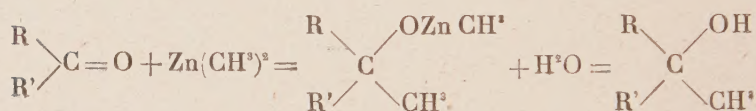
Le premier emploi en fut fait par A. Saytzeff (1) en 1886. A une époque antérieure, en 1864, il est vrai, Boutlerow (2) avait reconnu la formation de ces alcools

1. A. Saytzeff, *D. ch. G.*, 1886, t. XIX, p. 60.

2. Boutlerow, *Bull. Soc. Chim.*, 1863, t. V., p. 582; *Lieb. Ann.*, 1875, t. CLXXVII, p. 176.

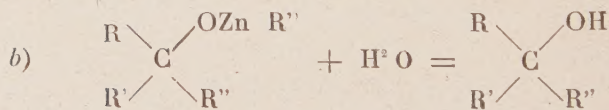
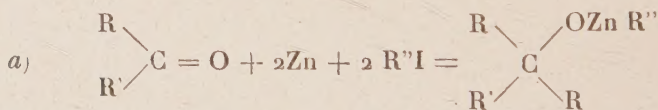
dans l'action de deux molécules de dérivés alcoylés du zinc sur une molécule d'un chlorure d'acide organique ; mais cette méthode qui fournit différentes cétones, ne donne pas toujours des alcools tertiaires.

Saytzeff et ses élèves ont montré, dans la suite, que les dérivés alcoylés du zinc réagissent sur les cétones suivant l'équation :



Le terme final est un alcool tertiaire, mais les propriétés désagréables des composés zinciques, telles que leur inflammabilité, rendaient leur emploi difficile.

C'est pourquoi Saytzeff et ses collaborateurs (1) ont cherché à préparer ces alcools, en remplaçant les dérivés zinciques, eux-mêmes, par un mélange d'iodure alcoolique et de couple zinc-cuivre ; l'équation suivante rend alors compte de ce qui se passe :



Ils reconnurent qu'en général cette réaction ne s'applique pas aux cétones de la forme $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$,

1. A. Saytzeff et Baratoff, *Journ. für prakt. Chem.*, 2^e série, 1886, t. XXXIV, p. 463. — A. Saytzeff et Sokoloff, *Journ. für prakt. Chem.*, 2^e série, 1889, t. XXXIX, p. 430.

c'est-à-dire qui possèdent un groupement méthyle lié au groupe carbonyle et qui, par conséquent, sont susceptibles de se condenser avec elles-mêmes en perdant de l'eau (1); il y a une exception, c'est lorsque l'éther halogéné réagissant est l'iodure d'allyle. •

Depuis, les chimistes ont entrepris des recherches en vue de remédier à ces inconvénients et de trouver une méthode générale de synthèse des alcools tertiaires, convenant à toute substance possédant une fonction cétone. De nombreux essais furent tentés dans ce but et le succès ne fut pleinement obtenu qu'à la suite des travaux de Grignard.

C'est en 1900, que V. Grignard (2) a réalisé une méthode générale de synthèse permettant d'obtenir très commodément les alcools tertiaires.

Les composés organo-magnésiens, que ce savant a découvert, sont les derniers venus; grâce à la multiplicité de réactions auxquelles ils se prêtent, on peut les utiliser en toutes circonstances là où les autres méthodes ne donnent pas de résultat satisfaisant.

Depuis, l'expérience acquise sur ce terrain par ce maître et les travaux ultérieurs, je citerai ceux de MM. Béhal (3), Blaise (4), Valeur (5), Masson (6), etc., leur a permis de confirmer l'importance de ces composés métalliques.

1. A. Saytzeff et Tschebotareff, *Journ. für prakt. Chem.*, 1886, t. XXXIV, p. 194.

2. V. Grignard, *Ann. de Chim.*, 7^e série, 1901, t. XXIV, p. 473; *C. R.*, 1900, t. CXXX, p. 1322; *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1903, t. XXIX, p. 944.

3. A. Béhal, *C. R.*, 1901, t. CXXXII, p. 480.

4. E. E. Blaise, *C. R.*, 1902, t. CXXXIV, p. 551.

5. Valeur, *C. R.*, 1901, t. CXXXII, p. 833.

6. Masson, *C. R.*, 1901, t. CXXXII, p. 483.

L'idée de remplacer le zinc par le magnésium revient à M. Barbier (1) qui, en 1899, fit réagir sur la méthylhepténone naturelle l'iodure de méthyle en présence du magnésium.

Depuis M. V. Grignard, appuyé sur les expériences de Cahours (2), de Lœhr (3), de Fleck (4) et de Waga (5)

sur les composés magnésiens de la forme $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ \text{Mg} \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$, qui

se présentaient comme des corps altérables et se prêtaient mal aux réactions et, par conséquent, incapables de remplacer les composés du zinc, se proposa de rechercher ce que pouvaient être ces composés ; il est ainsi arrivé à préparer les combinaisons mixtes éthéro-organo-magnésiennes :



Représentant un radical monovalent alcoylé ou arylé et X un halogène (chlore, brome ou iode).

Ces réactifs nouveaux permettaient un grand nombre de synthèses et en particulier celles des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

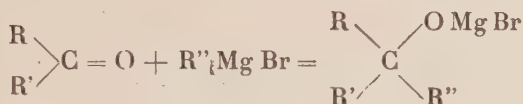
En ce qui concerne ces derniers, qui nous intéressent plus spécialement, M. V. Grignard (6) a montré que les dérivés éthéro-organo-magnésiens ont la propriété

-
1. Barbier, *C. R.*, 1899, t. CXXVIII, p. 110.
 2. Cahours, *Ann. Ch. et Ph.*, 1860, t. XVII.
 3. Lœhr, *Lieb. Ann.*, 1891, t. CCLXI, p. 72.
 4. Fleck, *Lieb. Ann.* 1893, t. CCLXXVI, p. 129.
 5. Waga, *Lieb. Ann.*, 1894, t. CCLXXXII, p. 320.
 6. V. Grignard, *C. R.*, 1901, t. CXXXII, p. 1322; *D. ch. G.*, 1901, t. XXXIV, p. 2878.

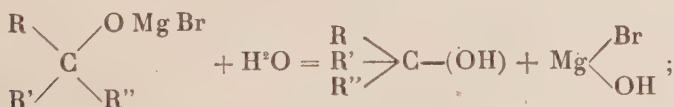
de réagir sur le groupe cétone pour donner naissance à des combinaisons magnésiennes, que l'eau décompose instantanément, avec mise en liberté d'alcool tertiaire.

La transformation s'explique en supposant qu'elle s'effectue en deux phases :

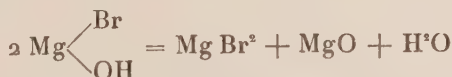
Dans une première phase, le complexe magnésien (une molécule) qui se forme tout d'abord, réagit sur la cétone, en portant son action sur le groupe $\text{>C} = \text{O}$, ce qui donne naissance à un alcoolate bromomagnésien de l'alcool tertiaire attendu, suivant l'équation ci-dessous :



dans une seconde phase, c'est ce produit qui, sous l'influence de l'eau, se dissocie avec libération d'alcool :



l'hydroxyhalogénure de magnésium $\text{Mg} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ se décompose à son tour en un sel haloïde soluble de magnésium, magnésie et eau :



Cette propriété remarquable fut étudiée par de nombreux chimistes (1) et on peut dire actuellement que,

1. A. Haller et Guyot, *C. R.*, 1904, t. CXXXVIII, p. 327 ; J. Houben, *D. ch. G.*, 1904, t. XXXVII, p. 489.

quand il s'agit de préparer un alcool tertiaire, les dérivés organomagnésiens sont les auxiliaires indispensables.

Je me suis proposé, sur les indications de M. le professeur A. Béhal, d'étudier l'action exercée par divers composés organomagnésiens sur la propyl n-hexylcétone et d'examiner les propriétés les plus importantes des alcools tertiaires qu'on pouvait ainsi obtenir.

Les résultats seront exposés dans l'ordre suivant :

Dans la Première Partie, j'étudierai quelques matières premières qui ont été utilisées pour la synthèse d'alcool tertiaires ; elle contient deux chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Préparation du propyl n-hexylcarbinol.

Etude de quelques-uns de ces dérivés : éther allophanique, éther acétique, éther acide phtalique (essai de dédoublement) ; propyl n-hexylcétone ; semi-carbazone.

SECOND CHAPITRE. — Etude de l'isobutyl n-hexylcarbinol et de la cétone qui en dérive.

DEUXIÈME PARTIE. — Elle comprend deux chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Etude de l'action de divers dérivés alcoyl-magnésiens sur la propyl n-hexylcétone. Préparation et isolement des alcools tertiaires obtenus ; description de leurs propriétés essentielles.

SECOND CHAPITRE. — Préparation des carbures éthyléniques dérivés des alcools tertiaires précédemment obtenus et détermination de leur constitution.

CONCLUSIONS.

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de M. le professeur Béhal, à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Je suis heureux d'exprimer ici à mon éminent Maître

ma vive reconnaissance et mon affectueux dévouement. Depuis plus de deux années que je suis son élève ce sont les conseils et les encouragements, que je n'ai cessé de trouver près de lui, qui m'ont permis de poursuivre ce travail.

Je prie également M. le professeur agrégé Sommelet d'agréer tous mes remerciements pour les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer dans le cours de ces recherches, et l'affection toute particulière qu'il m'a montrée et dont je conserverai longtemps l'agréable souvenir.

PREMIÈRE PARTIE

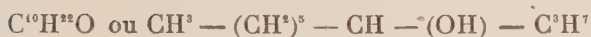
Je décrirai dans le premier chapitre de ce travail, la préparation des matières premières qui ont servi à mes recherches. J'indiquerai un procédé de préparation du *propyl n-hexylcarbinol*, $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH} - (\text{OH}) - \text{C}^3\text{H}^7$, et j'étudierai quelques-uns des produits qui en dérivent, en particulier, son éther allophanique, son éther acétique, son éther acide phialique que j'ai essayé de dédoubler en produit actif sur la lumière ; enfin, la préparation de la *propyl n-hexylcétone* qui devait servir à la synthèse des alcools tertiaires décrits aux chapitres suivants.

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'alcool secondaire *isobutyl n-hexylcarbinol* $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH} - (\text{OH}) - \text{CH}^2 - \text{CH} - (\text{CH}^3)^2$ et de la cétone correspondante, qui sont des composés nouveaux.

CHAPITRE PREMIER

I. — PROPYL N-HEXYLCARBINOL

Syn. : Décanol-4



La première synthèse de cet alcool est due à G. Wagner (1), en 1876 ; ce savant l'obtint en faisant réagir l'œnanthol sur le zincdipropyle. L'opération se fait à froid et dure plusieurs semaines. On décompose alors le mélange par l'eau glacée.

Il y a dans l'application de cette méthode (2) des difficultés inhérentes à sa nature même ; elle est d'une application difficile, se prête mal à une préparation en grand de l'alcool, fort longue, et donne de mauvais rendements ; par conséquent, elle était insuffisante pour les nécessités de mon travail.

Pour chercher à obtenir le décanol-4, jeme suis adressé aux dérivés organo-magnésiens du propyle, en tenant compte des indications fournies par V. Grignard (3). En effet, l'emploi de ce dernier est beaucoup préférable

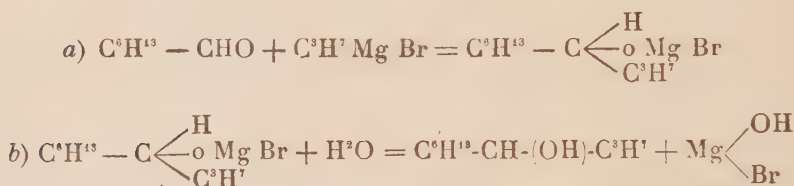
1. G. Wagner, *Lieb. Ann.*, 1876, t. CLXXXI, p. 264 ; *Soc. Phys. chim. Russe*, 1^{re} série, 1884, p. 283 ; *idem.*, 1885, t. XVI, p. 329 ; *D. ch. G.*, t. XVII, ref. R., 1884, p. 314.

2. G. Wagner, *D. ch. G.*, 1881, t. XIV, p. 2557 ; Garzarolli, *Lieb. Ann.*, 1882, t. CCXIII, p. 369.

3. V. Grignard, *Ann. de Chim.*, 7^e série, 1901, t. XXIV, p. 460 ; *Chem. Centralblatt*, 1900, II, p. 33.

et les résultats encourageants qu'il a donnés ont motivé l'adoption de cette méthode. Le procédé consiste à faire réagir l'oënanthol sur le bromure de propylmagnésium.

La réaction se fait d'une manière tout à fait normale, d'après les schémas suivants :



Les conditions de meilleur rendement d'après mes observations sont les suivantes : premièrement, il est indispensable d'éviter tout échauffement et de refroidir énergiquement le mélange, pendant l'addition de l'aldéhyde, car, dans le cas contraire, on observe une diminution notable du rendement avec dégagement d'un gaz contenant du propane, ou conduit à des produits indistillables à la pression ordinaire ; en second lieu, il faut employer un aldéhyde rigoureusement pur.

Grâce à l'emploi d'oënanthol soigneusement rectifié, j'ai pu obtenir en alcool très pur, avec un rendement de 67 0/0 du poids d'aldéhyde mis en œuvre.

L'oënanthol, fourni par le commerce, a été soumis à la distillation fractionnée dans le vide ; je n'ai pris que ce qui avait passé entre 66-67° sous 40 millimètres. Sa densité à 15° était de 0.826 ; j'ai considéré ce produit comme suffisamment pur pour mes expériences.

Mode opératoire. — Dans un ballon bien sec, surmonté d'un réfrigérant, on prépare le dérivé magnésien avec 140 gr. de bromure de propyle et 24 gr.

de magnésium en tournure, en présence de 350 cmc. d'éther anhydre. Quand la dissolution du magnésium est terminée, on porte le ballon dans un mélange réfrigérant et on ajoute alors goutte à goutte 114 gr. d'oenanthol dissous dans l'éther, ce qui exige environ une heure. Chaque goutte produit dans la solution magnésienne un précipité qui va bientôt se dissoudre dans l'éther. Pour être certain que la réaction fût complète, je chauffais, après l'addition de l'oenanthol, pendant 7 heures au bain-marie. Après 24 heures de contact à la température du laboratoire, on projette dans le mélange transparent de la glace par petits morceaux; une couche éthérée se sépare en même temps qu'il y a précipitation de magnésie; on ajoute ensuite une solution diluée à 20 0/0 d'acide chlorhydrique, qui dissout la magnésie formée.

On décante la couche éthérée et, après lavage au bisulfite de soude et au carbonate de soude à 10 0/0, on la sèche sur du sulfate de sodium sec, on distille l'éther et l'on rectifie le résidu (environ 158 gr.) par distillation fractionnée.

Une première rectification m'a donné les portions suivantes :

De 70-82° sous 14 mm.	7 gr.
De 83-84° sous 14 mm.	25 gr.
De 88-101° sous 14 mm.	105 gr.
Au-dessus de 102° sous 14 mm.	15 gr.
Perte	6 gr.

La fraction 83-84° a été mise en contact, 24 heures, avec du bisulfite de soude destiné à en extraire l'oenanthol; puis le liquide décanté a été neutralisé à la

soude diluée, lavé, décanté, séché et soumis à un nouveau fractionnement. J'ai pu séparer ainsi 17 gr. de liquide distillant entre 174-179° sous la pression atmosphérique, constitué par de l'alcool heptylique (1).

La fraction principale 88-101°, soumis à nouveau à la distillation, passe à une température sensiblement constante 96-99° sous 14 mm. avec point fixe à 98°. Cette fraction est formée par l'alcool attendu, obtenu avec un rendement de 67 0/0 du rendement théorique.

Ce composé, ainsi purifié, constitue un liquide huileux, à odeur faible d'œnanthol. Il distille 96-99° sous 14 mm. ; à 111-113° sous 18 mm. et à 210-212° sous 755 mm.

Constantes physiques

Densité. — Poids de subst. à 13°5, 1.946 ; à 0°, 1.968 ; poids d'eau à 13°, 2.348. D'où $D_{13}^{13.5} = 0.828$ $D_4^0 = 0.8382$ (2).

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich, est de 50°13 à 13°5, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{13.5} = 1.42742$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 49.63 ; la valeur calc. est de 49.65.

Combustion. — Subst. 0.1417 ; CO², 0.3950 ; H²O, 0.1760 ; soit en centièmes : C, 76.02 ; H, 14.10. Calculé pour C¹⁰H²²O : C, 76,10 ; H, 13.80.

Fractions supérieures. — Après la distillation de

1. L'alcool heptylique a été caractérisé par le point de fusion de son éther allophanique 159°, qui correspond à celui indiqué par M. Béhal qui est de 160°.

2. G. Wagner indique pour ce même alcool les constantes suivantes :

$D_0^0 = 0.839$; $D_{00}^{20} = 0.826$; P. Eb. 210-212° à la pression ordinaire.

l'alcool il se produit, quoi qu'on fasse, toujours des produits de condensation avancée que j'ai eu soin de recueillir et de rectifier spécialement. La distillation fractionnée à la pression ordinaire (755 mm.) ne m'a pas donné de résultats satisfaisants. J'ai eu recours à la distillation de ces résidus dans le vide. Après plusieurs rectifications sur les produits fournis par diverses opérations, j'ai isolé les fractions suivantes avec beaucoup de peine :

1. de 138-140° sous 17 mm.
2. — 142-152° —
3. — 152-162° —

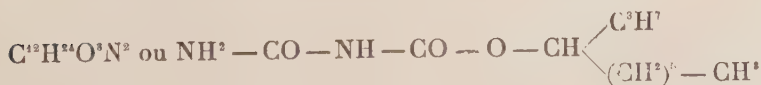
N'ayant que peu de substance sous la main (environ 2 cmc.) il m'a été impossible de déterminer leur constitution. Je mentionne toutefois que les fractions 1 et 2 donnent une coloration rouge violette, avec le réactif de Schiff, ce qui semble indiquer la présence d'un groupement $> \text{CHO}$.

En ce qui concerne la fraction 3, dont j'ai isolé environ 3 cmc., il m'a été possible de prendre sa densité et son indice de réfraction. Je me borne à les signaler.

Densité. — Poids de substance à 15°5 = 2.8600 ; à 0° = 2.8990 ; poids d'eau à 15° = 3.3187. D'où $D_{15}^{15.5} = 0,8617$ $D_4^0 = 0,8728$.

Indice de réfraction (Pulfrich) : Déviation à 15°5 = 46°26. $N_D^{15.5} = 1.4500$.

1° Ether allophanique du propyl n-hexylcarbinol



Cet alcool possède le caractère essentiel de sa fonction et donne un éther allophanique. Je l'ai aisément obtenu en faisant arriver dans l'alcool (10 gr.) les vapeurs d'acide cyanique, provenant de la dépolymérisation de l'acide cyanurique (1) par la chaleur, et traversé par un lent courant de gaz carbonique suivant les indications de M. A. Béhal (2). Après la saturation complète par l'acide cyanique, ce qui demande 12 gr. d'acide cyanurique (théorie 3.50 gr.), on abandonne la masse (qui dégage une forte odeur cyanique) à elle-même jusqu'à disparition de l'odeur cyanée et on la broie dans un mortier avec de l'éther anhydre, qui dissout l'alcool n'ayant pas réagi et l'uréthane qui a pu prendre naissance ; je suis arrivé dans la suite à retirer ce dernier.

Ce traitement, après essorage, laisse un produit solide A et une liqueur étherée que j'appellerai liqueur B, pour éviter toute confusion.

1° Le produit solide A a été lavé à l'éther anhydre jusqu'à ce que celui-ci ne laisse plus de résidu sensible à l'évaporation. La partie restée insoluble, formée par de l'allophanate impur, a été dissoute dans l'alcool absolu bouillant et la solution filtrée à chaud, ce qui élimine les polymères cyanuriques. Par refroidissement l'allophanate cristallise en aiguilles blanches fusibles à 132°5-133° au bloc Maquenne. Une nouvelle purifica-

1. J'ai préparé moi-même l'acide cyanurique $(\text{CONH})^3$ par l'action du gaz chlore sur l'urée, puis la masse est décomposée par le SO^4Cu ammoniacale, en cyanurate de Cu $(\text{C}^3\text{O}^3\text{N}^3\text{H}^3)^2\text{NH}^3$, qui à son tour est décomposé par l'acide azotique. J'ai suivi les explications fournies par M. A. Béhal, *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 1086.

2. A. Béhal, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. XXV, p. 345 et 473.

tion est inutile, car le point de fusion ne varie plus après plusieurs cristallisations.

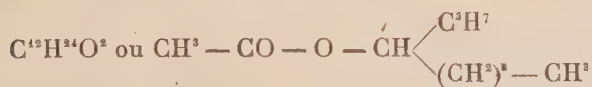
Les résultats analytiques confirment que c'est bien l'éther allophanique cherché.

Dosage d'azote. — Substance 0.2816 ; SO^4H^2 0,5 N : 11 cmc. 4. — Trouvé N 0/0 : 11.33. — Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^3\text{N}^2$... N 0/0 : 11.47.

2° La liqueur B mise à évaporer dans un cristalliseur abandonne au bout de vingt-quatre heures une masse solide d'uréthane légèrement souillée d'un peu d'alcool. On la sèche sur une plaque poreuse pour la débarrasser de l'alcool et on la dissout d'abord dans une quantité suffisante d'éther sec, qui laisse insoluble quelques traces d'acide cyanurique, et, finalement, après évaporation de l'éther, dans l'alcool absolu. Je l'ai obtenue cristallisée avec d'assez grandes difficultés. Elle possède un point de fusion de 82° au bloc Maquenne.

Dosage d'azote. — Substance 0.2833 ; SO^4H^2 0,5 N : 6 cmc. 8. — Trouvé N 0/0 : 6.72. — Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{N}$... N 0/0 : 6.96.

2° Ether acétique du Propyl n-hexylcarbinol



J'ai préparé ce dérivé par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool précédent, en présence d'acétate de soude anhydre. A cet effet j'ai chauffé au bain d'huile vers 130-135° dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de :

Propyl n-hexylcarbinol.....	30 gr.
Anhydride acétique.....	25 gr.
Acétate de soude.....	1 gr.

Après quatre à cinq heures d'ébullition, l'alcool est transformé en son éther acétique. On laisse refroidir et on traite le mélange par l'eau pour détruire l'excès de réactif. Dans ce but, j'ai ajouté environ 50 centimètres cubes d'eau, et, tout en agitant, j'ai versé une solution de carbonate de sodium à 10 0/0 jusqu'à ce que le liquide aqueux reste alcalin, puis j'ai lavé à l'eau jusqu'à neutralité.

La rectification dans le vide m'a donné deux portions :

1 ^o De 110-113° sous 18 mm.....	3 gr.
2 ^o De 113-116° —	22 gr.

La seconde constitue l'éther acétique cherché, liquide incolore, assez mobile, d'odeur fruitée agréable. Il bout à 113-116° sous 18 millimètres avec point fixe à 115°. Le rendement est de 80 0/0 du rendement théorique.

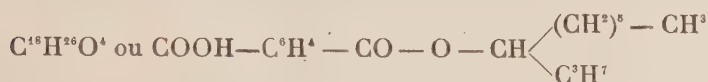
Densité. — Poids de subst. à 23° = 1.9715 ; à 0° = 2.0130 ; poids d'eau à 18° = 2.3180. D'où $D_{18}^{23} = 0.8505$. $D_4^0 = 0.867$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich est de 51°52' à 23°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{23} = 1.41045$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 58.3 ; la valeur calc. est de 58.27.

Combustion. — Subst. 0.1980 ; CO², 0.5290 ; H²O, 0.2155 ; soit en centièmes : C, 71.94 ; H, 12.09. Calculé pour C¹² H²⁴ O² : C, 72 ; H, 12.

3^e Essai de dédoublement du Propyl n-hexylcarbinol en ses inverses optiques.

a) Préparation du phtalate acide du propyl n-hexylcarbinol



On sait que l'anhydride phtalique possède la propriété de donner avec les alcools primaires et secondaires des éthers acides de la forme $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{R} \end{cases}$, tandis qu'il ne réagit pas sur les alcools tertiaires, propriété qui a été mise à profit pour séparer et caractériser un grand nombre d'alcools. La méthode est due à M. A. Haller (1).

Dans une étude sur les bornéols, publiée en 1896, M. Haller utilisa cette propriété que possèdent certains acides bibasiques organiques de donner avec les alcools des éthers-sels acides solubles dans les alcalis et d'où les alcools peuvent être aisément régénérés par saponification.

Cette méthode a été appliquée par Tiemann et Krieger (2) à la séparation des alcools contenus dans les essences et par H. Pickard (3) et ses collaborateurs.

Appuyé sur ces observations, j'ai essayé de transformer l'alcool précédent en son éther-sel phtalique et de

1. A. Haller, *C. R.*, 1896, t. CXXII, p. 865.

2. Tiemann et Krieger, *D. ch. G.*, 1896, t. XXIX, p. 901.

3. R. H. Pickard et Littlebury, *Chem. Soc.*, 1907, t. LXXXXI, p. 973; R. H. Pickard et J. Kenyon, *Chem. Soc.*, 1911, t. XCIX, p. 45 et suivantes; *idem*, 1912, t. CI, pp. 620 et 1427; *idem*, 1913, t. CIII, p. 1923.

le combiner ensuite à un corps actif tel que la strychnine ou la brucine, ce qui permettrait ultérieurement de pratiquer le dédoublement. Après plusieurs essais sans résultat, j'ai remarqué que le décanol-4 ne donne pas de combinaisons insolubles avec les corps actifs mentionnés dans les conditions où je me suis placé, ou, si elles se forment, elles nécessitent la mise en œuvre de proportions de produits considérables que je n'avais pas à ma disposition. J'ai suivi, dans mes expériences, les indications utiles données par M. Haller et, d'autre part, celles données par MM. Pickard et Kenyon (1) dans mes essais de dédoublement.

b) Préparation de l'éther acide phtalique

J'ai chauffé dans un ballon de Wurtz quantités équimoléculaires de :

Propyl n-hexylcarbinol.....	40 gr.
Anhydride phtalique.....	38 —(leger excès).

pendant douze heures au bain d'huile à 110-120°, puis quatre heures à 190-200°. Après refroidissement le produit, qui contient généralement peu d'anhydride phtalique inattaqué, est dissous dans une solution à 10 0/0 de CO^3Na^3 . On laisse en contact une nuit pour permettre l'hydrolyse de l'anhydride restant en acide phtalique, qui se dissout à l'état de sel de Na. La solution alcaline, additionnée d'éther, fut agitée dans un décanteur pour enlever les produits neutres éventuels (l'alcool qui n'a pas été éthérifié et le phtalate neutre qui pourrait se former). On épuise ainsi trois fois à l'éther. De la solution éthérée recueillie par décantation,

1. *Loc. cit.*

après élimination du solvant, j'ai retiré quelques grammes d'alcool (5 gr.)

La solution aqueuse, ainsi purifiée, est additionnée d'HCl conc. (30 cmc.) ce qui précipite le phtalate acide sous forme d'huile de densité supérieure à celle de la solution ; on l'extrait à l'éther. La solution éthérée soumise à l'évaporation (d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide) a laissé un résidu blanc abondant, constitué par de l'acide phtalique (6 gr. environ). Après filtration de ce dernier, j'ai obtenu 25 grammes d'éther acide phtalique.

Ce dérivé est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme à froid ; mais toute tentative pour l'obtenir cristallisé a échoué ; au surplus l'huile est instable, se décompose lorsqu'on veut la rectifier avec formation d'anhydride phtalique.

J'ai saponifié l'éther phtalique au moyen de la potasse alcoolique bouillante ; en traitant par l'eau, on sépare une huile qui, finalement desséchée et rectifiée, fournit l'alcool à l'état de pureté bouillant à 210° comme l'alcool initial.

4° Sel de calcium de l'éther phtalique acide

Dans une fiole conique j'ai chauffé au bain-marie un mélange d'éther phtalique et de carbonate de calcium en présence de l'eau. Le sel se dépose de la solution filtrée bouillante et pas trop concentrée en beaux cristaux.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool le dissout mieux que l'eau.

Dosage de calcium. — Subst. 0.2105 ; Poids de SO_4Ca trouvé : 0.2205. — Teneur en calcium du sel : calculé : 61.53 ; Teneur en calcium du sel : trouvé : 61.46.

5° Phtalate de strychnine et de propyl n-hexylcarbinol

Tous les essais tentés pour isoler ce dérivé ont été infructueux, ou du moins si à un moment quelconque il s'est formé, je n'ai pas pu le saisir dans un état assez pur pour que les analyses m'autorisent à affirmer son existence. J'ai dû donc renoncer à faire ce dérivé ne pouvant pas me procurer des quantités appréciables de produit.

II. — OXYDATION DU DÉCANOL-4

Préparation de la propyl n-hexylcétone

Syn : Décanone-4



La préparation de cette cétone a été faite en oxydant l'alcool correspondant par le mélange chromique.

G. Wagner (1) l'obtint de la même manière.

Mode opératoire. — Trois cent vingt grammes de propyl n-hexylcarbinol ont été oxydés par un mélange de :

Bichromate de soude.....	180 gr.
Acide sulfurique conc.....	280 »
Eau.....	360 cmc.

1. G. Wagner, *Journ. für prakt. Chem.*, 2^e série, 1876, t. XLIX p. 271.

La réaction terminée, on entraîne le produit à la vapeur d'eau surchauffée. On recueille environ 280 gr. de produit brut. Après décantation et lavage avec une solution de carbonate de soude à 10 0/0, puis à l'eau, la cétone isolée fut rectifiée à la pression ordinaire. Elle distille à 206-207° sous 756 mm. C'est un liquide incolore, à odeur agréable ; elle ne se combine pas au bisulfite de soude et cristallise dans un mélange réfrigérant à — 9°. Obtenu avec un rendement de 95 0/0.

Densité. — Poids de subs. à 22°5 = 1.9195 ; à 0° = 1.9565 ; poids d'eau à 22° = 2.2950. D'où $D_{22}^{22.5} = 0,8364$. $D_4^0 = 0.851$ (1).

Indice de réfraction (Pulfrich) :

Déviation à 22°5 = 51°23. $N_D^{22.5} = 1.42025$.

Réfraction moléculaire :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 47.3 \text{ (calculé 47.5).}$$

Combustion. — Subst. 0.1330 ; CO², 0.3745 ; H²O, 0.1545 ; soit en centièmes : C, 76.89 ; H, 12.91. Calculé pour C¹⁰H²⁰O : C, 76.92 ; H, 12.82.

Semicarbazone

Afin de caractériser la fonction cétonique de ce corps j'en ai préparé la semicarbazone, non signalée dans la littérature.

A 5 gr. de cétone on ajoute une solution de 3,5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 2,6 gr. d'acétate de soude, dans le moins d'eau possible. La

1. Wagner indique pour ce même produit les constantes suivantes : dens. à 20°/0° = 0.824 ; à 0° = 0.839. P. Eb. 206°-207°.

liqueur est abandonnée à la température ordinaire. Au bout de trois jours un précipité se forme, puis une masse cristalline. On recueille les cristaux et on les purifie par dissolution dans un mélange de benzène et éther de pétrole ; par refroidissement il se dépose des aiguilles disposées en rosette, fondant à 73° au bloc Maquenne.

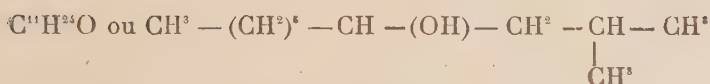
Dosage d'azote

Poids de substance.....	0.1431	
Volume d'azote dégagé.....	25 cmc. 4	
Poids d'azote.....	0.0281	
	Trouvé	Calculé
		pour $C^{14}H^{23}ON^2$
N pour 100.....	19.64	19.71

CHAPITRE II

ISOBUTIL N-HEXYLCARBINOL

Syn. : Méthyl-2 décanol-4



Préparation. — Cet alcool s'obtient commodément en faisant réagir l'œnanthol sur le bromure d'isobutylmagnésium ; 95 gr. de bromure d'isobutyle sont dissous dans 150 cmc. d'éther anhydre et additionnés de 12 gr. (soit 0^{at} 5) de magnésium par petites portions, en ayant soin de refroidir quand la réaction est amorcée. Il se dissout environ 11 gr. de magnésium. On ajoute dans le ballon refroidi 57 gr. d'œnanthol (une demi-molécule) bien sec et on chauffe le tout au bain-marie pendant environ dix heures. On traite le mélange, après une nuit de contact, par l'eau acidulée glacée, on lave la liqueur décantée au bisulfite de sodium, puis au CO³Na² à 10 0/0 et à l'eau jusqu'à neutralité complète des eaux de lavage et on sèche. Après distillation de l'éther on obtient 100 gr. d'une huile jaunâtre que j'ai rectifiée à la pression ordinaire.

La rectification à la pression de 747 mm. m'a fourni les fractions suivantes :

- a) De 35-105° 31 gr.
- b) De 165-195° 14 gr.
- c) De 218-222° 50 gr.
- d) Au dessus de 222° 10 gr. résidu.

La fraction 165-195°, après lavage au bisulfite de soude, a fourni un produit bouillant de 172° à 177°, constitué par de l'alcool heptylique (12 gr.) comme l'indiquent la valeur trouvée pour la densité et le point de fusion de l'éther allophanique :

Densité. — Poids de subst. à 0° = 1.9755 ; poids d'eau à 15° = 2.3560. D'où $D_4^0 = 0,840$.

L'indice de réfraction était : Déviation à 16° = 51°2' $N_D^{16} = 1.42235$. Weil indique les constantes suivantes pour l'alcool heptylique : P. Eb. 174-175° ; dens. à 0° = 0.838.

J'en ai fait l'éther allophanique fondant à 159°5 ; ce point du fusion correspond à celui indiqué par M. A. Béhal qui est de 160° (1).

La fraction 218-222°, par une nouvelle distillation, a fourni un liquide incolore bouillant à 220-222° sous 757 mm. J'ai obtenu 50 gr. de produit, ce qui correspond à 45 0/0 du rendement théorique.

Du résidu j'ai isolé un produit bouillant à 235-240° (2 cmc. env.) ; cette quantité relativement très petite ne m'a pas permis de déterminer sa constitution.

Constantes physiques du méthyl-2 décanol-4

Densité. — Poids de subst. à 13° = 0.8855 ; à 0° = 0.8950 ; poids d'eau à 15° = 1.067. D'où $D_{15}^{13} = 0.8298$ $D_4^0 = 0.838$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich est de 49°30' à 13°, ce qui correspond à un indice égal $N_D^{13} = 1.43155$. La réfraction

1. A. Béhal, *Bull. Soc. Chim*, 4^e série, 1916, t. XXV, p. 473.

moléculaire qu'on en peut déduire est $R. M. = 53.7$; la valeur cal. est de 54.2.

Combustion. — Subst. 0.1425 ; CO_2 , 0.4005 ; H_2O , 0.1785 ; soit en centièmes : C, 76.65 ; H, 14.02. Calculé pour $C^{11}H^{24}O$: C, 76.86 ; H, 13.95.

Conclusion

En faisant une étude comparée entre l'action de l'oënanthol sur l'organomagnésien issu du propyle et l'action du même aldéhyde sur l'organomagnésien issu de l'isobutyle, j'ai remarqué les faits suivants :

L'emploi du bromure d'isobutyle pour effectuer la condensation ne m'a donné qu'un rendement médiocre de 40 à 45° 0/0, alors que l'emploi du bromure de propyle m'a fourni un alcool avec de bons rendement 65 0/0.

Ceci s'explique parce que lors de l'action du bromure d'isobutyle sur le magnésium il se dégage un gaz qui est peut-être l'isobutylène (1) et lors de l'addition ultérieure de l'oënanthol il n'y a que 50 0/0 environ de l'aldéhyde mis en œuvre qui réagit. Au surplus, il se forme une assez importante dose d'alcool correspondant à l'aldéhyde et ainsi un peu de carbure éthylique correspondant à l'alcool secondaire produit normal de la réaction.

Des perturbations analogues furent constatées par Tchelinsteff (2) et par I. Jotsitsch (3) dans l'action du magnésium sur un bromure ou iodure secondaire.

1. P. Sabatier et A. Mailhe, C. R., 1905, t. CXLI, p. 298.

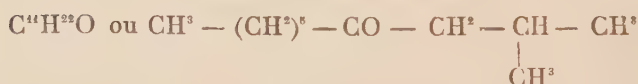
2. Tchelinsteff, Soc. phys. Chim. Russe, 1904, t. XXXVI, p. 549.

3. I. Jotsitsch, Soc. phys. Chim. Russe, 1904, t. XXXVI, p. 443.

Tout ceci explique pourquoi je n'ai pas obtenu un meilleur rendement dans ce cas.

Oxydation du méthyl-2 décanol-4

Isobutyl n-hexylcétone



Préparation. — 30 gr. de méthyl-2 décanol-4 ont été oxydés par une solution faite à froid de :

Bichromate de soude.....	47 gr.
Acide sulfurique conc.....	68 gr.
Eau.....	100 cmc.

Après une demi-heure, la coloration du mélange est complètement verte ; on maintient une heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement on fait subir au produit de la réaction un traitement identique à celui décrit au paragraphe précédent (voir p. 25.). Obtenu avec rendement de 90 0/0.

La rectification permet d'obtenir un produit d'odeur piquante, distillant à 214-215° à la pression ordinaire ; il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Densité. — Poids de subst. à 13°5 = 0.8830 ; à 0° = 0.8925 ; poids d'eau à 15° = 1.067. D'où $D_{13}^{13.5} = 0.828$
 $D_4^0 = 0.836$.

Indice de réfraction. — Déviation à 13°5 = 50°36'
 $N_D^{13.5} = 1.42495$.

La mesure de l'indice de réfraction m'a donné R. M. = 53.7 alors que les calculs conduisent à 54.2.

Combustion. — Subst. 0.1345 ; CO², 0.3820 ; H²O, 0.1610 ; soit en centièmes : C, 77.45 ; H, 13.08. Calculé pour C¹¹H²²O : C, 77.64 ; H, 12.94.

SECONDE PARTIE

ACTION

DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS SUR LA PROPYL N-HEXYLCÉTONE

J'ai mis en expérience, en vue de rechercher sur les alcools tertiaires, la propyl n-hexylcétone sur laquelle j'ai fait réagir divers composés magnésiens et je me suis efforcé de réaliser la synthèse d'un certain nombre d'alcools différents de constitution.

Mes recherches dans cet ordre d'idées m'ont donné les résultats suivants :

1° Une série d'alcools correspondant à l'introduction des radicaux méthyle, éthyle, propyle, iso-propyle, butyle, iso-butyle et phényle ;

2° Le point d'ébullition des différents termes de cette série homologue va en croissant avec le poids du radical introduit dans la molécule, tandis que le rendement devient de plus en plus faible pour devenir médiocre pour les alcools à radical ramifié (iso-propyle et iso-butyle).

Ceci tient à ce que les derniers alcools sont facilement déshydratés et transformés en carbures éthyléniques.

Si l'on veut obtenir un meilleur rendement en alcool, il faut décomposer le mélange, après addition de

cétone, par une solution concentrée de chlorhydrate d' NH^3 ; dans ces conditions on évite la formation d'une forte quantité de carbure, tout en augmentant le rendement en alcool.

J'ai réuni en un tableau les noms des alcools obtenus, leurs points d'ébullition et les rendements.

	Rendement		
Méthyl-4 décanol-4..	65 o/o	P. Eb. 102° -103°5	sous 14 mm.
Ethyl-4 décanol-4...	55 o/o	P. Eb. 113° -115°	— 14 mm.
Propyl-4 décanol-4...	50 o/o	P. Eb. 122°5-123°	— 13 mm.
Métho-1 éthyl-4 dé-			
canol-4.....	25 o/o	P. Eb. 110° -115°	— 12 mm.
Propyl-4 undécanol-5	45 o/o	P. Eb. 141°5-142°	— 14 mm.
Méthyl-2 propyl-4 dé-			
canol-4.....	28 o/o	P. Eb. 132° -134°	— 22 mm.
Phényl-4 décanol-4..	75 o/o	P. Eb. 161° -162°	— 11 mm.

Tous ces alcools tertiaires se ressemblent beaucoup par leurs propriétés physiques : ils sont tous incolore, liquide, huileux, possédant une odeur agréable ; l'odeur des deux premiers termes est cependant plus aromatique que celle des autres termes. Ils ne cristallisent pas dans un mélange réfrigérant. Ces alcools ne s'éthérifient pas, en général, par l'anhydride acétique ; la cause de l'insuccès réside dans la facilité avec laquelle ils se déshydratent. Pour les termes inférieurs le rendement en éther-acétique n'a jamais dépassé 10 0/0.

De l'action de l'acide cyanique sur ces alcools j'ai tiré des faits observés les conclusions suivantes :

a) Si l'on fait passer la quantité théorique d'acide cyanique, on obtient généralement des liquides vis-

queux qui, traités par l'éther, se dissolvent lentement, d'où l'on isole ni l'allophanate ni l'uréthane ;

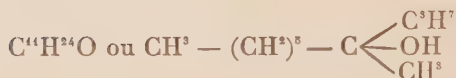
b) Si l'on fait passer l'acide cyanique jusqu'à refus, ce qui détermine une prise en masse, on obtient une forte dose d'acide cyanurique, un peu d'alcool inaltéré et on extrait de la solution éthérée des uréthanes, solubles à froid dans l'alcool, l'éther et l'acétone ;

c) Il faut que le courant d'acide ne soit pas trop rapide, ce qui déterminerait une élévation de température du liquide, entraînant une déshydratation partielle de l'alcool.

CHAPITRE PREMIER

I. — CONDENSATION DE LA PROPYL N-HEXYLCÉTONE AVEC L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

1° Métyl-4 décanol-4



Préparation. — On place dans un ballon, muni d'un réfrigérant puissant, 12 gr. de magnésium immergé dans 100 cmc. d'éther anhydre ; on y fait tomber peu à peu 85 gr. d'iodure de méthyle dans 150 cmc. d'éther sec. On refroidit le ballon sous un courant d'eau et l'on entretient la réaction par l'addition lente d'iodure de méthyle. On ajoute ensuite 78 gr. (soit une demi-molécule) de propylhexylecétone dans 100 cmc. d'éther sec. L'addition de cétone produit une élévation de température assez sensible. Le ballon et le contenu sont chauffés, ensuite sur un bain-marie pendant douze heures.

Le liquide transparent fut décomposé, après vingt-quatre heures de contact, par une solution saturée de chlorhydrate d' NH^3 en présence de la glace. La solution étherée, qui contient l'alcool tertiaire, fut lavée avec une dissolution étendue de CO^3Na^2 à 10 0/0 et plusieurs fois à l'eau, séchée sur du sulfate de soude anhydre,

puis privée d'éther, il reste 100 gr. d'huile jaune que l'on rectifie dans le vide.

Sous un vide de 14 mm. j'ai obtenu trois portions :

a) La première bout à 100-102°, elle est constituée par de l'acétone récupérée, mélangée d'un peu de carbure. Elle pèse 25 gr.

b) La deuxième, la plus abondante, bout à 102-104° avec point fixe à 103°5. Cette fraction, rectifiée à nouveau avec précaution, a fourni un liquide bouillant très régulièrement à 102-103°5 sous 14 mm.

Ayant opéré sur 78 gr. de cétone, j'ai obtenu 60 gr. de produit soit 65 0/0 du rendement théorique.

C'est un liquide incolore, légèrement huileux, d'odeur très agréable et de saveur piquante.

Densité. — Poids de subst. à 21° = 1.9245 ; à 0° = 1.9595 ; poids d'eau à 18° = 2.3180 D'où D_{18}^{21} 0.830 D_4^0 = 0.844.

Indice de réfraction. — La mesure de l'indice de réfraction à la température de 21° a donné :

Déviatiou 49°12' N_D^{21} = 1.43336.

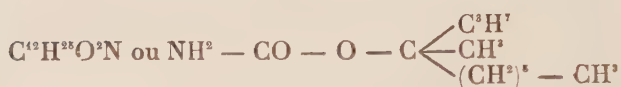
Si l'on calcule la réfraction moléculaire correspondante, d'après la formule Lorentz et Lorenz

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D}$$

on a R. M. = 54, en théorie R. M. = 54.2.

Combustion. — Subst. 0.1560 ; CO₂, 0.4380 ; H₂O, 0.2010 ; soit en centièmes : C, 76.63 ; H, 14.31. Calculé pour C¹¹ H²⁴O : C, 76.74 ; H, 13.95.

2° Uréthane du méthyl-4 décanol-4



Pour me convaincre de la nature alcoolique du dérivé précédent, j'ai essayé de préparer son éther allophanique.

Dans un premier essai, j'ai fait réagir l'acide cyanique (en quantité théorique) sur l'alcool ; l'action directe de cet acide ne m'a pas donné de résultat : j'ai obtenu une masse visqueuse d'où je n'ai pas extrait de produit défini.

Dans un autre essai fait sur 5 gr. d'alcool et jusqu'à saturation complète de celui-ci (opération qui a nécessité l'emploi de 10 gr. d'acide cyanurique, théorie 2 gr.), je suis arrivé à retirer l'uréthane, mais je n'ai jamais pu obtenir l'allophanate.

Sous l'action de l'acide cyanique le liquide commence par s'épaissir, puis il se produit une opalescence après une heure ; l'augmentation de poids est de 8 gr. après 2 heures. Le produit brut fut abandonné à l'air jusqu'à disparition d'odeur d'acide, puis broyé au mortier à l'éther anhydre ; la solution étherée fut décantée après repos suffisant et le résidu, lavé à fond par le même solvant, fut traité par l'alcool absolu bouillant. Ce résidu, qui est insoluble dans ce solvant, est constitué par des produits de polymérisation de l'acide cyanique.

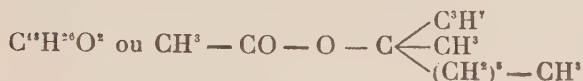
La partie soluble dans l'éther, après élimination du solvant, a été soumise à des essais de cristallisation dans l'alcool et dans différents solvants ; toutes

ces tentatives ayant échoué, on s'est contenté de la laver à l'éther, à l'alcool, de la sécher dans le vide pour l'analyse.

D'après les résultats analytiques ce produit correspond à l'uréthane $C^{12}H^{25}O^2N$; elle fond à 93° au bloc Maquenne.

Dosage d'azote. — Susbt. 0.2816; $SO^4H^2O, 5N: 5$ cmc. 6. Trouvé N % : 6.30. Calculé pour $C^{12}H^{25}O^2N \dots N\%$: 6.51.

3° Ether acétique du méthyl-4 décanol-4



Préparation. — On chauffe sur un bain d'huile vers 100° pendant environ 6 heures, un mélange de :

Méthyl-4 décanol-4.....	20 gr.
Anhydride acétique.....	20 gr. (théorie 11.80 gr.)
Acétate de soude fondu..	1,5 gr.

Le produit de la réaction est ensuite versé dans un excès d'eau froide ; l'acétate formé est séparé par décantation ; on le lave au carbonate de soude à 5 0/0, puis à l'eau jusqu'à neutralité et on le sèche. La rectification à la pression ordinaire donne un liquide incolore, d'odeur agréable distillant à 205° - 208° sous 764 mm. Il a été obtenu avec un rendement médiocre de 10 %.

Densité. — Poids de subst. à $23^\circ = 1.8065$; à $0^\circ = 1.8465$; poids d'eau à $22^\circ = 2.2950$. D'où $D_{22}^{23} = 0.787$
 $D_4^0 = 0.803$

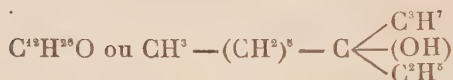
Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich, est de $56^\circ 40'$ à 23° , ce qui corres-

pond à un indice égal $N_D^{23} = 1.38907$. La réfraction moléculaire qu'on en peut déduire est R. M. = 64.3; la valeur calc. est de 64.4.

Combustion. — Subst. 0.1455; CO_2 , 0.3875; H_2O , 0.1585; soit en centièmes: C, 72.63; H, 14.10. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^2$: C, 72.89; H, 12.14.

II. CONDENSATION DE LA PROPYL N-HEXYLCÉTONE AVEC LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

1° Ethyl-4 décanol-4



On condense 78 gr. de propyl n-hexylcétone, soit 1/2 molécule, avec un magnésien obtenu à partir de 12 gr. de magnésium et 75 gr. de bromure d'éthyle.

L'addition de cétone est effectuée lentement, elle produit une élévation de température peu sensible. On chauffe ensuite doucement sur un bain-marie pendant environ 10 heures.

Le complexe, abandonné 12 heures à la température ordinaire, est versé dans l'eau glacée, ce qui amène la production d'un précipité abondant de $\text{Mg}(\text{OH})^2$, que l'on dissout à l'aide d'une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque.

La couche aqueuse est épuisée à l'éther et toutes les solutions étherées réunies sont lavées à plusieurs reprises avec une solution de Co^3Na^2 à 10 0/0 et à l'eau. Après distillation de l'éther, on obtient une huile jaune (90 gr. env.).

On parvient à séparer dans un vide de 14 mm. les fractions suivantes :

1. de 96-102°.....	10 gr.
2. de 112-115°.....	60 gr.
3. au-dessus de 115°.....	très peu.

La fraction 2 est constituée par l'alcool attendu qui, rectifié à nouveau, passe à 113-115° avec point fixe à 114°5 sous 14 mm. J'ai obtenu 53 gr.

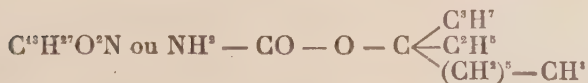
La quantité totale d'éthyl-4 décanol-4, ainsi isolée, correspond à 55 0/0 du rendement théorique. C'est un liquide incolore, assez épais, d'une odeur agréable. Point d'ébullition 113-115° sous 14 mm. et 128-130° sous 27 mm.

Densité. — Poids de subst. à 19° = 1.9560 ; à 0° = 1.9790 ; poids d'eau à 18° = 2.3180. D'où $D_{18}^{19} = 0.8438$. $D_4^0 = 0.8538$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich, est de 47°41' à 19°, ce qui correspond à un indice égal $N_D^{19} = 1.44249$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 58.4 ; la valeur calculée est de 58.7.

Combustion. — Subst. 0.2500 ; CO₂, 0.7095 ; H₂O, 0.3163 ; soit en centièmes : C, 77.40 ; H, 14.06. Calculé pour C¹²H²⁶O : C, 77.42 ; H, 13.97.

2° Uréthane de l'éthyl-4 décanol-4



On dirige les vapeurs d'acide cyanique dans 3 gr. d'éthyl-4 décanol-4 ; 12 gr. d'acide cyanurique ont été employés pour la saturation complète du produit. On

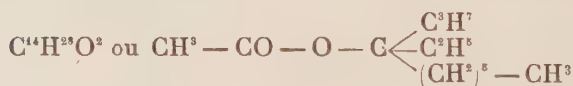
lave à l'éther le produit de la réaction, après l'avoir broyé au mortier; ce traitement laisse un résidu insoluble, qui ne contient que des produits de polymérisation de l'acide cyanique.

La solution étherée, après l'évaporation du solvant, laisse un résidu blanc soluble dans l'alcool à froid.

Celui-ci est essoré sur plaque poreuse, redissous dans l'éther anhydre, et le produit dissous est, après évaporation du solvant, mis à cristalliser par dissolution dans l'alcool absolu d'où se déposent par évaporation lente des aiguilles brillantes fusibles à 69° $\frac{1}{2}$ au bloc Maquenne.

Dosage d'azote. — Subst. 0.2935 ; SO_4H^2 0.5 N : 6 cmc. 4. — Trouvé N 0/0 : 6.10 ; Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{27}\text{O}^2\text{N}...$ N 0/0 : 6.12.

3° Ether acétique de l'éthyl-4 décanol-4



J'ai essayé de préparer ce produit en suivant le mode opératoire déjà décrit pour les éthers précédents.

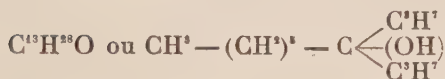
Le produit isolé était un liquide incolore, assez mobile, d'odeur fruitée agréable; il bouillait à 113-114° sous 27 mm.; il a fourni à la mesure d'indice de réfraction des chiffres un peu plus forts que la théorie.

$\text{D}_{22}^{22} = 0.8039$. $\text{D}_4^0 = 0.820$. — Déviation à 22° = 49°18'. $\tilde{\text{N}}_D^{22} = 1.43276$. — R. M. = 71,8 en théorie 69.01.

Combustion. — Subst. 0.2146 ; CO^2 , 0.5785 ; H^2O , 0.2392 ; soit en centièmes : C, 73.51 ; H, 12.38. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{30}\text{O}^2$: C, 73.68 ; H, 12.28.

III. — CONDENSATION DE LA PROPYL N-HEXYLCÉTONE AVEC LE BROMURE DE PROPYLMAGNÉSIUM

1° Propyl-4 décanol-4



J'ai, comme précédemment, préparé cet alcool, en condensant 78 gr. de propylhexylcétone avec un magnésien obtenu à partir de 12 gr. de magnésium et 75 grammes de bromure de propyle (théorie 61.5 gr.)

La réaction, quoique lente, marche régulièrement. Après un chauffage d'au moins sept heures, on effectue la décomposition à la manière habituelle.

À la rectification on isole trois fractions sous un vide de 13 mm. :

I. de 95-105° II. 110-115° III. 118-125°.

Une nouvelle distillation de la fraction 118-125° permet alors de recueillir un produit tout à fait pur bouillant à 122-124°. Obtenu 55 gr. soit 50 0/0 de rendement.

C'est un liquide incolore, huileux, soluble en toute proportions dans les solvants organiques, à odeur faible et d'une saveur brûlante.

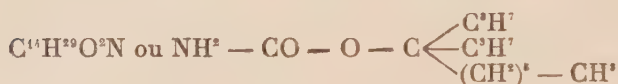
Il distille à 122°5-123° sous 13 mm. ; 125-126° sous 15 mm. et 128-130° sous 22 mm.

Densité. — Poids de subst. à 19° = 2.7615 ; à 0° = 2.8065 ; poids d'eau à 19° = 3.3020. D'où $D_{19}^{19} = 0.8332$. $D_4^4 = 0.849$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich est de $48^{\circ}20'$ à 49° , ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{19} = 1.43858$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est $R. M. = 63.13$; la valeur calc. est de 63.46.

Combustion. — Subst. 0.1725 ; CO_2 , 0.4930 ; H_2O , 0.2450 ; soit en centièmes : C, 77.94 ; H, 14.2. Calculé pour $C^{13}H^{28}O$: C, 78 ; H, 14.

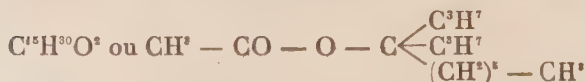
2° Uréthane du propyl-4 décanol-4



J'ai fait passer un courant d'acide cyanique dans 5 gr. de propyl-4 décanol-4 jusqu'à saturation de celui-ci. Il se forme uniquement de l'uréthane, que l'on isole par épuisement à l'éther du produit brut de réaction : le résidu d'évaporation, qui renferme un peu d'alcool inaltéré, est séché sur plaque poreuse, puis on purifie l'uréthane formée par plusieurs cristallisations, d'abord dans l'éther de pétrole et finalement dans l'alcool absolu. Elle cristallise de sa solution en fines aiguilles incolores ; elle fond à $88^{\circ}-88^{\circ}5$ au bloc Maquenne.

Dosage d'azote. — Subst. 0.3495 ; SO^2H^2 , 0,5 N : 7 cmc. 1. — Trouvé N 0/0 5.69. — Calculé pour $C^{14}H^{29}O^2N$, N 0/0 : 5.76.

3° Ether acétique du propyl-4 décanol-4



Préparation. — Vingt grammes de propyl-4 déca-

nol-4 ont été chauffés au bain d'huile vers 120° pendant 12 heures, avec 12 gr. d'anhydride acétique et 1 gr. d'acétate de soude fondu. Après traitement convenable, le produit de la réaction est soumis à la distillation. Sous un vide de 13 mm. j'ai isolé un liquide doué d'odeur agréable, faiblement fruitée, distillant à 115-116°.

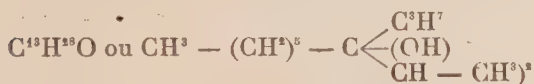
Densité. — Poids de subst. à 18°5 = 1.8880 ; à 0° = 1.9120 ; poids d'eau à 18° = 2.3180. D'où $D_{18}^{18.5} = 0.814$ $D_4^0 = 0.823$.

Indice de réfraction. — Déviation à 18° = 53°20'. $N_D^{18} = 1.40861$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 73.4 ; la valeur calc. est de 73.61.

Combustion. — Subst. 0.1415 ; CO², 0.3845 ; H²O, 0.1575 ; soit en centièmes : C, 74.11 ; H, 12.36. Calculé pour C¹⁵H³⁰O² : C, 74.38 ; H, 12.39.

IV. — CONDENSATION DE LA PROPYL N-HEXYLCÉTONE AVEC LE BROMURE D'ISO-PROPYLMAGNÉSIUM

1° Métho-1 éthyl-4 décanol-4



J'ai essayé de condenser le bromure d'isopropylmagnésien avec la propylhexylcétone en vue d'obtenir l'alcool tertiaire C¹³H²⁸O. J'ai fait plusieurs expériences et j'ai remarqué que l'on obtient le rendement le plus élevé en alcool si l'on n'effectue la condensation que sur 1/4 de molécule.

Voici le bilan de trois opérations effectuées sur des quantités différentes :

	Magnésium.	Cétone	Rendement en alcool par rapport au rendement théorique	Cétone récupérée
I.	6 gr. ($1/4$ atome)	39 gr.	25 0/0	15 gr.
II.	8 gr. ($1/3$ —)	52 gr.	15 0/0	28 gr.
III.	12,5 ($1/2$ —)	78 gr.	12 0/0	50 gr.

Mode opératoire. — On fait tomber 39 grammes de cétone en solution dans 50 cmc. d'éther anhydre dans la solution d'un magnésien préparé à partir de 35 gr. de bromure d'isopropyle, 6 gr. de magnésium et 150 cmc. d'éther anhydre. Il y a léger échauffement. On décompose le lendemain par une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. On décante le liquide surnageant, on le lave à l'eau, on élimine le solvant par distillation et l'on rectifie dans le vide le résidu de la distillation.

On obtient d'abord une fraction, de 95° à 100° avec point fixe à $94^{\circ}5$ sous 12 mm., constituée par de l'acétone récupérée (15 gr. env.). Il passe ensuite une fraction bouillant à $100-105^{\circ}$ formée de carbure (14 gr.) et finalement l'alcool, qui distille à $110-115^{\circ}$. On obtient 15 gr. de ce dernier, soit 25 0/0 du rendement théorique.

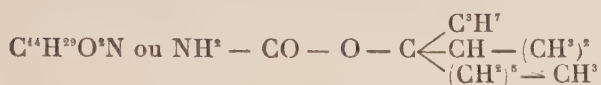
C'est un liquide huileux, d'une odeur agréable rappelant celle de l'éthyl-4 décanol-4.

Densité. — Poids de subst. à $15^{\circ}5 = 2.7530$; à $0^{\circ} = 2.7900$; poids d'eau à $15^{\circ} = 3.3187$. D'où $D_{15}^{15.5} = 8.8295$ $D_4^0 = 0.839$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich est de $48^{\circ}27'$ à $15^{\circ}5$, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{15.5} = 1.43787$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 63,3; la valeur calc. est de 63.4.

Combustion. — Subst. 0.4080 ; CO², 1.1630 ; H²O, 0.4913 ; soit en centièmes: C, 77.74 ; H, 13.62. Calculé pour C¹³H²⁸O : C, 78 ; H, 14.

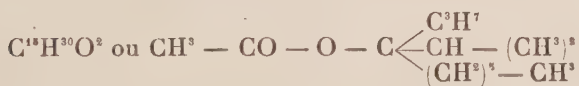
2° Uréthane du méto-1 éthyl-4 décanol-4



Ce produit s'obtient à la manière déjà décrite. L'opération a porté sur 5 gr. d'alcool. Il y a prise en masse du liquide après absorption d'environ 12 gr. d'acide cyanique. Lorsque la réaction est terminée, on isole l'uréthane par épuisement à l'éther anhydre. Ce dérivé est très soluble dans l'alcool et se dépose par évaporation lente en fines aiguilles incolores fondant à 97° au bloc Mayquenne.

Dosage d'azote. — Subst. 0.2540 ; SO³H² 0,5 N : 5 cmc. 2. — Trouvé N 0/0 : 5.73 ; Calculé pour C¹⁴O²⁹O²N N 0/0 : 5.76.

3° Ether acétique du méto-1 éthyl-4 décanol-4

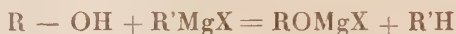


Le méto-1 éthyl-4 décanol-4 ne s'éthérifie pas quand on fait réagir sur lui l'anhydride acétique. L'insuccès résulte de ce que l'anhydride acétique joue le rôle d'agent de déshydratation, de sorte qu'on obtient un carbure éthylénique.

L'éther acétique devait bouillir aux environs de 118° sous 13 mm. ; j'ai obtenu, au contraire, un liquide incolore bouillant seulement à 95-100° sous 12 mm. et four-

nissant à l'analyse des chiffres se rapprochant plutôt du carbure éthylénique correspondant à l'alcool. Ceci confirme les faits observés par M. Masson (1) et Louis Henry (2) en ce qui concerne l'action de l'anhydride acétique sur les alcools tertiaires.

J'ai essayé, pourtant, la méthode décrite par J. Houben (3) et L. Henry (4) qui consiste à transformer les alcools tertiaires en alcoolates par les composés organomagnésiens suivant l'équation :

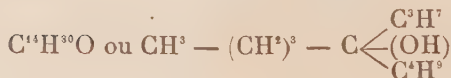


puis à transformer ceux-ci en éther par l'action ultérieure des anhydrides d'acides.

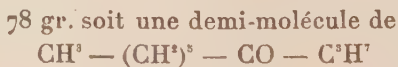
L'expérience tentée dans cette direction ne m'a pas fourni le résultat attendu.

V. — CONDENSATION DE LA PROPYL N-HEXYLCÉTONE AVEC LE BROMURE DE BUTYLMAGNÉSIUM

1° Propyl-4 undécanol-5



J'ai préparé cet alcool comme les homologues inférieurs, en faisant réagir, dans les conditions déjà indiqués :



1. M. Masson, *C. R.*, 1901, t. CXXXII, p. 483.

2. Louis Henry, *C. R.*, 1907, t. CXLIV, p. 552.

3. J. Houben, *D. ch. G.*, 1906, t. XXXIX, p. 1738.

4. L. Henry, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1907, p. 285.

sur l'organomagnésien obtenu à partir de 0^{at},5 de magnésium et de bromure de butyle (80 gr.) en présence de 150 cmc. d'éther anhydre. L'action de la cétone sur le bromure de butylmagnésium est lente. En effectuant une série d'opérations analogues à la précédente, j'ai pu obtenir environ 100 gr. d'une huile jaune, qui fut distillée sous 14 mm.

J'ai recueilli une première fraction passant au-dessous de 120°, qui contenait 20 gr. de cétone inaltérée.

Une deuxième fraction de 122-125°, qui est le carbure correspondant à l'alcool cherché (30 gr. env.). La température d'ébullition atteint ensuite 140-142°; cette fraction m'a fourni 45 gr. d'alcool, poids qui correspond à un rendement de 45 0/0 de la théorie. Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore, huileux et présentant les propriétés générales de son homologue inférieur. ►

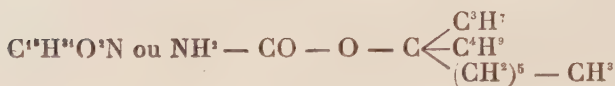
Le point d'ébullition de cet alcool est de 141°5-142° (corrigé) sous 14 mm.

Densité. — Poids de subst. à 18° = 1.9625 ; à 0 = 1.9955 ; poids d'eau à 19° = 2.3457. D'où $D_{19}^{18} = 0.8366$
 $D_4^0 = 0.848$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich est de 47°45' à 18°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{18} = 1.44209$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 67.7 ; la valeur calc. est de 68.

Combustion. — Subst. 0,2010 ; CO₂, 0.5760 ; H₂O, 0.2571 ; soit en centièmes : C, 78,24 ; H, 14.2. Calculé pour C¹⁴H³⁰O : C, 78.50 ; H, 14.

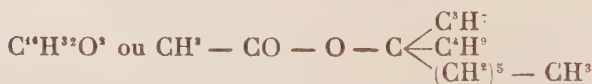
2° Uréthane du propyl-4 undécanol-5



5 gr. d'alcool ont été saturés d'acide cyanique ; l'alcool se prit en masse au bout de 2 heures ; il a fallu 10 gr. d'acide cyanurique. Le produit obtenu est épuisé à l'éther et le produit de l'extraction donne à l'évaporation une masse amorphe souillée d'un produit visqueux ; par séchage sur une plaque poreuse, on peut obtenir des cristaux feutrés fondant à 106°. Ces cristaux, redissous dans l'alcool, se déposent par évaporation lente en paillettes blanches fusibles à 105°.

Dosage d'azote. — Subst. 0.3142. — $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{O}^{\text{H}}\text{N}$: 6cmc. — Trouvé N 0/0 : 5.32. — Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{O}^2\text{N}$ N 0/0 : 5.44.

3° Ether acétique du propyl-4 undécanol-5



L'éthérification du propyl-4 undécanol-5 a été tentée à la manière déjà indiquée. Le produit isolé bouillait à 135-140° sous 16 mm. ; il a fourni à la mesure d'indice de réfraction des chiffres qui ne correspondent ni à l'alcool, ni à l'éther acétique.

Voici les résultats des mesures faites sur deux échantillons provenant de deux préparations différentes.

Echantillon I

$$D_{22}^{47} = 0,803$$

$$\alpha_D = 48^{\circ}8'$$

$$\text{R. M.} = 83.9$$

Echantillon II

$$D_{18}^{48} = 0,791$$

$$\alpha_D = 48^{\circ}2'$$

$$\text{R. M.} = 85.2$$

Les premières tentatives ne donnèrent pas de résultat, les conditions dans lesquelles je m'étais placé ne m'ayant pas permis d'isoler une quantité appréciable de produit.

Le premier essai fut fait de la manière suivante :

J'ai condensé 78 gr. de cétone, soit une demi-molécule, avec un organomagnésien obtenu à partir de :

75 gr. de bromure d'isobutyle
12 gr. de magnésium
230 cmc. d'éther anhydre

Le complexe, étant décomposé le lendemain, ne m'a fourni que des quantités assez faibles d'alcool tertiaire ; au contraire, j'ai récupéré la majeure partie de la cétone mise en œuvre (env. 50 0/0) et une certaine quantité d'un carbure éthylnique.

Voici, d'ailleurs, le bilan des trois opérations, effectuées dans les mêmes conditions et sur les mêmes quantités de produits.

Par rapport à la cétone mise en œuvre :

Cétone récupérée.	35 gr.
transformée en { carbure. 25 —	
{ alcool. . 13 — (soit 18 0/0)	
Non retrouvée	<u>5 —</u>
Total	78 gr.

J'ai observé, au cours de ces trois essais que l'acétone ne réagit que difficilement et que de plus, la préparation du complexe magnésien est accompagnée d'un dégagement de gaz qui est vraisemblablement l'isobutylène. De nombreux auteurs, en particulier,

M. P. Sabatier et A. Mailhe (1) ont remarqué des perturbations analogues lors de l'action de diverses cétones sur les complexes issus de l'isobutyle. J'ai observé, de plus, la formation du carbure éthylnique correspondant à l'alcool cherché ; cet alcool à radical isobutyle est susceptible de se déshydrater facilement et quand on essaye de le purifier par distillations répétées dans le vide, il se décompose en donnant carbure. Ces faits expliquent les faibles rendements en alcool.

Voici comment il convient d'effectuer la réaction pour obtenir le maximum de rendement.

On condense 25 gr. de cétone (théorie 39 gr.) en présence de peu d'éther avec 40 gr. de bromure d'isobutyle et 6 gr. de magnésium. J'ai utilisé pour cette opération de la cétone récupérée ; dans ces conditions le départ de la réaction se fait plus facilement.

L'extraction du produit est effectuée comme d'ordinaire. On isole trois fractions sous 22 mm.

I. — 95-102°, correspondant au point d'ébullition de la cétone.

II. — 120-125°, fraction très riche en carbure.

III. — 130-135°, formée par de l'alcool attendu.

Obtenu 30 gr., soit 28 0/0 du rendement théorique.

C'est un liquide incolore, dense, à odeur agréable rappelant celle de l'éthyl-4 décanol-4. Il bout à 132-134° sous 22 mm. (corrigé).

Densité. — Poids de substance à 16°5 = 2.7155 ; à 0°, 2.7600 ; poids d'eau à 15° = 3.3187. D'où $D_{15}^{16.5} = 0.8182$. $D_4^0 = 0,830$.

Indice de réfraction. — La déviation observée au

1. *Loc. cit.*

réfractom. de Pulfrich, est de 49°30 à 16°5, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{16,5} = 1.43155$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 67.8 ; la valeur calc. est de 68.

Combustion. — Subst. 0.2017 ; CO², 0,5795 ; H²O, 0.2532 ; soit en centièmes : C, 78.35 ; H, 13.93. Calculé pour C¹⁴H²⁰O : C, 78.50 ; H, 14.

2° Uréthane du méthyl-2 propyl-4 décanol-4.

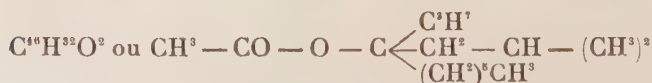


Cette uréthane s'obtient comme les précédentes, en faisant arriver de l'acide cyanique dans 5 gr. d'alcool ; le gaz est absorbé très lentement ; 12 gr. d'acide cyanurique ont suffi pour le saturer au bout de 2 heures.

Extraite de sa solution étherée, après l'évaporation du solvant, et séchée sur une plaque poreuse, l'uréthane cristallise par évaporation lente de sa solution alcoolique, en paillettes blanches fusibles à 102° au bloc Maquenne. Elle est soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acétone.

Dosage d'azote. — Subst. 0.3305 ; SO⁴H² 0.5N : 6 cmc. 3. — Trouvé N 0/0 ; 5.33. — Calculé pour C¹⁵H³¹O²N. N 0/0 : 5.44.

3° Ether acétique du méthyl-2 propyl-4 décanol-4.

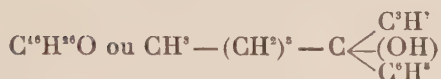


L'anhydride acétique réagissant sur le méthyl-2 propyl-4 décanol-4 réalise une déshydratation presque

totale de l'alcool. Je comptais obtenir un éther acétique devant bouillir aux environs de 137° sous 22 mm. ; j'ai isolé, au contraire, un liquide d'odeur agréable, bouillant seulement à 128° sous 22 mm. et fournissant à l'analyse de chiffres se rapprochant de ceux qu'exige la théorie pour le carbure éthylénique correspondant.

VII. — CONDENSATION DE LA PROPYL
N-HEXYLCÉTONE AVEC LE BROMURE
DE PHÉNYLMAGNÉSIUM

1° Plényl-4 décanol-4



L'obtention directe de ce composé donne de très bons rendements et atteint en produit pur plus de 65 0/0 du rendement théorique.

Préparation. — A partir de 80 gr. de bromo-benzène et 0at5 de magnésium (12 gr.) en présence de 200 cmc. d'éther anhydre j'ai préparé le complexe magnésien, sur lequel j'ai fait réagir 78 gr. de propylhexylcétone. Le mélange a été chauffé pendant 8 heures à reflux et décomposé après deux jours avec une assez faible quantité d'eau glacée et une solution saturée de chlorhydrate d' NH^3 . J'obtins, après élimination de l'éther, 130 gr. d'une huile légèrement jaune, qui a été distillée sous 11 mm.

Il passe d'abord un peu de bromo-benzène (5-6 gr.), puis 20 gr. de cétone inaltérée. On isole ensuite une fraction distillant à 136-140°. Finalement on recueille un liquide, légèrement coloré, de consistance sirupeuse

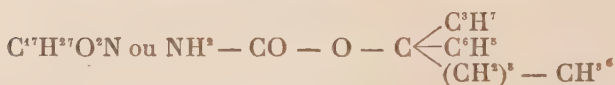
distillant à 160-165° sous 11 mm. Obtenu en tout 85 gr. Rendement 75 0/0. Point d'ébullition de l'alcool 161°5 (corrigé) sous 11 mm.

Densité. — Poids de subst. à 23°, 2.1305 ; à 0°, 2.1655 ; poids d'eau à 18°, 2.3180. D'où $D_{18}^{23} = 0.920$. $D_4^0 = 0.933$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractom. de Pulfrich est de 39°56' à 23°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{23} = 1.48847$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 73.4 ; la valeur calc. est de 73.9.

Combustion. — Subst. 0.2000 ; CO², 0.6017 ; H²O, 0.1998 ; soit en centièmes : C, 82 ; H, 11.10. Calculé pour C¹⁶ H²³ O : C, 82.05 ; H 11.11.

2° Uréthane de phényl-4 décanol-4



Dans un essai effectué sur 5 gr. d'alcool, j'ai obtenu, après action de l'acide cyanique en excès et traitement par l'éther anhydre, des cristaux accompagnés de produits visqueux ; après séchage sur plaque poreuse, les cristaux, repris par l'alcool absolu, possèdent un point de fusion de 83° au bloc Maquenne.

Dosage d'azote. — Subst. 0.3895 ; SO⁴ H² 0.5 N : 6 cmc. 9. — Trouvé N 0/0 : 4.96. Calculé pour C¹⁷ H²⁷ O² N : N 0/0 : 5.05.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS TERTIAIRES

Etude des carbures éthyléniques qui en proviennent
et de leur constitution

Parmi les agents de déshydratation des alcools tertiaires, j'ai choisi, dans le cas présent, le plus doux d'entre eux, l'acide oxalique, en suivant la technique indiquée par A. Saytzeff (1) et employée plus tard avec de bons résultats par Zelinsky et Zelikow (2).

La déshydratation, quoique lente, s'effectue en effet très aisément et le rendement en hydrocarbure est presque intégral.

Pour établir la constitution des carbures correspondants aux différents alcools tertiaires, indiqués dans le premier chapitre de ce travail, je me suis adressé à l'oxydation et j'ai fixé mon choix sur le permanganate de potassium en solution à 5 0/0. L'action du permanganate sur ces hydrocarbures porte sur la liaison éthylénique : il y a production de corps à fonction cétoné, d'une part, et formation d'acides, d'autre part.

J'ai caractérisé les différents produits d'oxydation de chacun de ces carbures : les cétones par leurs points

1. A. Saytzeff, *Journ. für prakt. chem.*, 1898, t. XLVII, p. 38.

2. Zelinsky et Zelikow, *D. ch. G.*, 1901, t. XXXIV, p. 3249.

d'ébullition et leurs semicarbazones, les acides par leur sel d'argent.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Déshydratation du méthyl-4 décanol-4

Préparation. — Un mélange de 20 gr. d'alcool et 10 gr. d'acide oxalique anhydre a été chauffé, dans un ballon de Wurtz, jusqu'à 130°, température qu'on a maintenue pendant environ 4 heures. J'ai distillé ensuite lentement et recueilli ce qui a passé au-dessus de 100°. Obtenu en produit brut 17 gr. Celui-ci fut lavé au carbonate de soude à 5 0/0, puis à l'eau jusqu'à neutralité, séché sur le chlorure de calcium et rectifié.

J'ai isolé, avec un rendement de 90 0/0 par rapport à la quantité d'alcool dont je suis parti, un carbure bouillant à 176-178° sous 759 mm. avec point fixe à 177°. Ce carbure constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante et désagréable. Il fixe énergiquement le brome en solution chloroformique.

Constantes physiques

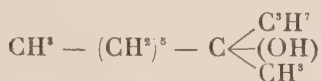
Densité. — Poids de subst., à 22° = 1,8095, à 0° = 1.8500 ; Poids d'eau à 18° = 2,3180. D'où : $D_{48}^{22} = 0.7806$
 $D_4^0 = 0.797$.

Indice de réfraction. — La déviation observée, au réfractomètre de Pulfrich est de 47°50' à 22°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{22} = 1,44159$. La réfraction mol., qu'on en peut déduire est R. M. = 52,2. ; la valeur calculée est de 52,3.

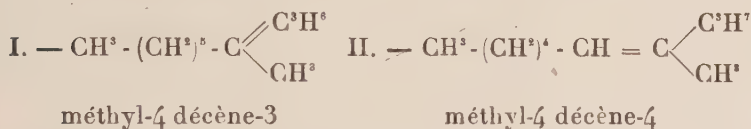
Combustion. — Subst., 0,2125 ; CO₂, 0,6665 ; H₂O,

O.2746 ; soit en centièmes : C, 85.54 ; H, 14.35. Calculé pour $C^{11} H^{22}$: C, 85.71 ; H, 14.28.

Constitution. — A l'aspect de la formule :



on voit que la déshydratation peut se faire de deux manières différentes : on peut prévoir ainsi l'un des deux isomères suivants :



Pour établir la constitution je me suis adressé à l'oxydation permanganique en solution aqueuse à 5 0/0.

Oxydation. — 10 gr. de carbure ont été oxydés par 25 gr. de permanganate de potassium dissous dans 500 cmc. d'eau, ce qui représente 3 atomes d'oxygène par molécule de carbure.

Au commencement la décoloration de la liqueur de permanganate est rapide, elle est ensuite plus lente ; la fin de la réaction est obtenue après 2 jours d'agitation.

Le liquide décoloré fut entraîné à la vapeur d'eau ; obtenu 6 gr. de cétone :

$CH^3 - (CH^2)^5 - CO - CH^3$, méthyl-nhexylcétone que j'ai caractérisé par son point d'ébullition (168-172°) sous la pression ordinaire et par sa semicarbazone qui fond à 120°. La méthyl-n-hexylcétone obtenue, redistillée, passe à 170-172° ; sa densité à 0° est 0,8356.

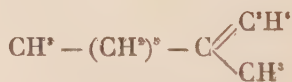
Divers auteurs ont déjà eu l'occasion d'étudier la

méthyl-hexylcétone notamment : A. Béhal (1), A. Béhal et A. Desgrez (2), Ch. Moureu et R. Delange (3), Limpriht (4), Bouis (5). Les constantes physiques qu'ils donnent sont très voisines de celles que j'ai trouvées (6).

Caractérisation de l'acide propionique. — La solution alcaline, séparée du précipité de MnO par essorage, est saturée par CO_2 et évaporée dans le vide jusqu'à réduction de 50 cmc. Cette liqueur est acidulée par l'acide sulfurique et l'épuisée à l'éther. L'évaporation abandonne un liquide jaune de réaction acide qui, neutralisé par l' NH_3 , est traité par une solution de nitrate d'argent ; il se forme un abondant précipité blanc caillé soluble dans l'eau bouillante et qui se dépose de sa solution bouillante filtrée sous forme de flocons blancs.

Dosage d'argent. — Substance 0.2965. — Poids d'argent trouvé 0.1830. Teneur en argent du propionate d'argent : Calculée = 59.64 ; Trouvée = 61.72.

L'obtention d'acide propionique et de méthyl n-hexylcétone assigne au carbure la constitution suivante :



Méthyl-4 décène-3

1. A. Béhal, *Bull. Soc. Chim.*, 1891, t. VI, p. 132 ; *idem*, 3^e série, 1895, t. XIII, p. 188 ; *Ann. de Chim.*, 6^e série, 1888, t. XV, p. 275.

2. A. Béhal et A. Desgrez, *Ann. de Chim.*, 7^e série, 1894, t. III, p. 230.

3. Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1903, t. XXIX, p. 674.

4. Limpriht, *Lieb. Ann.*, 1888, t. LXLIII, p. 242.

5. Bouis, *Lieb. Ann.*, 1888, t. LXLVII, p. 34.

2° Déshydratation de l'éthyl-4 décanol-4

Préparation du carbure. — Un mélange de 20 gr. d'alcool et 12 gr. d'acide oxalique anhydre a été chauffé au bain d'huile vers 130-135° pendant 5 heures. Le produit de la réaction fut rectifié une fois à la pression ordinaire ce qui a donné 18 gr. de produit passant au-dessus de 100°. Celui-ci fut lavé au carbonate de soude à 5 0/0 jusqu'à ce que l'acidité fût disparue, puis à l'eau, séché sur le chlorure de calcium. Le résidu pesait 16,5 gr. La rectification finale fournit un liquide incolore, d'une odeur désagréable, bouillant à 184-187° avec point fixe à 186°5. Obtenu en tout 15 gr. Il se forme avec un rendement de 90 0/0 du rendement théorique.

Constantes physiques

Densité. — Poids de subst. à 22°5 = 1.8920, à 0° = 1.9330 ; Poids d'eau à 18° = 2.3180. D'où $D_{18}^{22,5} = 0,816$. D_4^0 0,833.

Indice de réfraction. — La déviation observée au réfractom. de Pulfrich est de 48°30' à 22°5, ce qui correspond à un indice égal à $N_v^{22,5} = 1.43757$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 56.8 ; la valeur calculée est de 56.9.

Combustion. — Subst. 0.1590 ; CO², 0.4965 ; H²O, 0.2025 ; soit en centièmes : C, 85.65 ; H, 14.15. Calculé pour C¹²H²⁴ : C, 85.71 ; H, 14.28.

Oxydation du carbure. — J'ai effectué l'oxydation sur 10 gr. de carbures. Après 2 jours d'agitation, le liquide, complètement décoloré, a été soumis à l'entraînement. J'ai isolé ainsi 3 gr. de propylhexylcétone

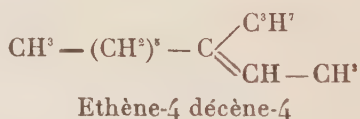
passant à la distillation à 204-206° sous la pression ordinaire. La cétone a été caractérisée par sa semicarbazone (point de fusion 73°). Ce point de fusion correspond exactement à celui indiqué par moi-même dans la première partie de ce travail.

La solution séparée du précipité de MnO^2 par essorage, a fourni, après traitement ultérieur, une liqueur acide que j'ai traitée par un excès d'azotate d'argent.

En faisant bouillir quelques instants la solution, en la filtrant et évaporant dans le vide sulfurique, j'ai obtenu de l'acétate d'argent ; il s'en est formé une quantité suffisante pour l'analyse.

Dosage d'argent. — Subst. 0.2270 ; Poids d'argent trouvé 0.1465. — Teneur en argent de l'acétate d'argent : calculée 64.67 0/0 ; trouvée 64.54 0/0.

En résumé, les essais que j'ai effectués sur ce carbure pour établir sa constitution lui assignent la formule suivante :



3° Déshydratation du propyl-4 décanol-4

Un mélange de 35 gr. de propyl-4 décanol-4 et 12 gr. d'acide oxalique anhydre est chauffé au bain d'huile vers 160°. Au bout de 6 heures, l'opération est terminée de la même manière que pour son homologue inférieur. Après deux rectifications on obtient un liquide incolore, moins dense que l'eau, bouillant à 220-223° sous 759 mm. Ce carbure est soluble dans tous les solvants organiques ; il fixe énergiquement le brome en solution chloroformique.

Constantes physiques

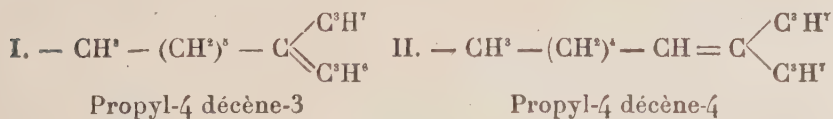
Densité. — Poids de subst. à 15° = 2.6115; à 0° = 2.6485; Poids d'eau à 15° = 3.3187 d'où $D_{15}^{15} = 0.786$, $D_4^0 = 0.798$.

Indice de réfraction. — La déviation observée au réfractom. de Pulfrich est de 47°40' à 15°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{15} = 1.44260$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 61.3; la valeur calc. est de 61.5.

Combustion. — Subst., 0.1327; CO², 0.4155; H²O; 0.1715; soit en centièmes : C, 85.49; H, 14.35. Calculé pour C¹³H²⁶ : C, 85.71; H, 14.28.

Ce carbure ainsi obtenu a été oxydé par le permanganate de potassium (10 gr. de carbure). En effectuant une série d'opérations analogues aux précédentes, j'ai obtenu 4 gr. de cétone bouillant à 206-207°, caractérisée par sa semi-carbazone (P. F = 73°5), correspond à la propylhexylcétone; d'autre part, j'ai caractérisé dans la liqueur alcaline la présence de l'acide propionique par son sel d'argent.

Pour le propyl-4 décanol-4 deux modes de déshydratation sont possibles et le carbure correspondant peut avoir l'une des formules ci-dessous :



Or, l'obtention de la propylhexylcétone et de l'acide propionique assigne au carbure la forme I.

4° Déshydratation du métho-1 éthyl-4 décanol-4

Le carbure correspondant à cet alcool tertiaire s'obtient très commodément et avec un rendement presque théorique lorsqu'on chauffe à 140° pendant 6 heures un mélange d'alcool (16 gr.) et d'acide oxalique anhydre (12 gr.).

Le carbure passe à la distillation de 214 à 216° sous 759 mm.

Constantes physiques

Densité. — Poids de subst. à 10° = 0.8873; à 0° = 0.8902; Poids d'eau à 12°5 = 1.1060, d'où $D_{12}^{10} = 0.802$, $D_4^0 = 0.804$.

Indice de réfraction. — La déviation observée au réfractom. de Pulfrich est de 47°10' à 10°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{10} = 1.44561$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est $R_M = 61,3$; la valeur calc. est de 61.5.

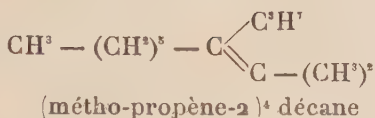
Combustion. — Subst., 0.1425; CO₂, 0.4475; H₂O, 0.1815; soit en centièmes: C, 85.64; H, 14.15. Calculé pour C¹³H²⁶: C, 85.71; H, 14.28.

L'oxydation, effectuée sur 10 gr. de carbure et 15.5 gr. de permanganate de potassium dissous dans 250 cmc. d'eau, m'a donné, d'une part, une cétone

CH³ — (CH²)⁵ — CO — C³H⁷ la propylhexylcétone
d'autre part, de l'acide propionique, caractérisé par son sel d'argent.

Dosage d'argent. — Subst., 0.2485; Poids d'argent trouvé 0.1495. Trouvé: 60.16 0/0. Calculé pour

$C^3H^5O^2Ag$: 59.64 0/0. Ce carbure répond à la formule :



5^o Déshydratation du propyl-4 undécanol-5

Cet alcool tertiaire se déshydrate facilement, en donnant un carbure de formule $C^{14}H^{28}$.

Déshydratation. — Dans un ballon, contenant 12 gr. d'acide oxalique sec, on introduit 22 gr. d'alcool pur et on chauffe pendant 6 à 7 heures à 140-150°. Après refroidissement il suffit de reprendre par un grand excès d'eau, de laver au CO^3Na^2 à 5 0/0 et plusieurs fois à l'eau l'huile qui s'est séparée, puis la soumettre à la distillation.

Deux rectifications à la pression ordinaire m'ont fourni un produit incolore, possédant une odeur désagréable, bouillant à 237-239° sous 756 mm.

Constantes physiques

Densité. — Poids de subst. à 15°5 = 2.6260 ; à 0° 2.6630 ; poids d'eau à 15° = 3.3187. D'où $D_{15,5}^{15,5} = 0,791$
 $D_4^0 = 0,802$.

Indice de réfraction. — La déviation observée au réfractom. de Pulfrich est de 46°30' à 15°5, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{15,5} = 1.44962$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 66.9 ; la valeur calc. est de 67.2.

Combustion. — Subst. 0.1900 ; CO^2 , 0.5965 ; H^2O , 0.2455 ; soit en centièmes : C, 85.62 ; H, 14.35. Calculé pour $C^{14}H^{28}$: C, 85.71 ; H, 14.28.

Oxydation. — On met en contact 10 gr. de carbure avec la solution de 16,5 de permanganate dans 340 cmc. d'eau.

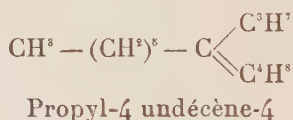
Après 2 jours d'agitation, le liquide décoloré fut entraîné à la vapeur d'eau ; j'ai isolé 5 gr. de propylhexylcétone qui, redistillée, est passée à 206°. Le point de fusion de sa semicarbazone est de 73° au bloc.

La solution alcaline, après traitement usuel, fournit un liquide où il est aisé de caractériser l'acide butyrique par son odeur et par l'analyse de son sel d'argent qui a donné :

Subst. 0.2545 ; poids d'argent obtenu 0.1440.

Teneur en argent du butyrate d'argent calculée 55.38 ; trouvée 56.58.

L'obtention d'acide butyrique et de propylhexylcétone assigne au carbure la constitution suivante :



6° Désydratation du métho-2 propyl-4 décanol-4

Cette désydratation a été effectuée comme les précédentes (voir p. 63). J'ai isolé, après traitement au carbonate de soude et à l'eau, un liquide incolore, d'odeur désagréable, dont la majeure partie a distillé à 220-225° sous 760 mm. Cette portion rectifiée à nouveau bout à la même température et donne à l'analyse les résultats suivants :

Densité. — Poids de subst. à 12°5 = 2.6415 ; à 0° = 2.6625 ; poids d'eau à 15° = 3.3187. D'où $D_{15}^{12,5} = 0,795$
 $D_4^0 = 0,802$.

Indice de réfraction. — La déviation observée au réfractom. de Pulfrich est de $48^{\circ}50'$ à $12^{\circ}5'$, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{12,5} = 1.43557$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 67 ; la valeur calc. est de 67.2.

Combustion. — Subst. 0.1975 ; CO^2 , 0.6199 ; H^2O , 0,2559 ; soit en centièmes : C, 85.60 ; H, 14.34. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{28}$: C. 85.71 ; H, 14.28.

Oxydation du carbure. — 16 gr. 5 de permanganate de potassium dans 340 cmc. d'eau ont été employés pour oxyder 10 gr. de carbure. Après 3 jours de contact et d'agitation mécanique, le liquide a été soumis à l'entraînement ; il passe un produit un peu huileux, qu'on extrait à l'éther ; on obtient 4 à 5 gr. d'un liquide dont le point d'ébullition est compris entre 206-208 et qui présente tous les caractères de la propylhexylcétone.

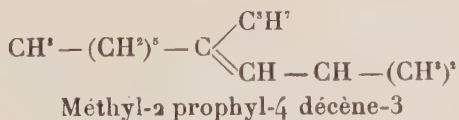
La solution alcaline est acidulée et épuisée à l'éther.

L'évaporation de ce dernier abandonne un liquide jaune de réaction acide dont on obtient environ 2 à 3 gr. Neutralisé par l' NH^3 et traité par une solution de nitrate d'argent, il donne un précipité blanc d'isobutyrate d'argent.

Dosage d'argent. — Subst. 0.2168 ; Poids d'argent trouvé 0.1273.

Teneur en argent de l'isobutyrate d'argent : calculée 55.38, trouvée 58.70.

Les produits d'oxydation de ce carbure lui assignent la constitution suivante :



7° Désydratation du phényl-4 décanol-4

Préparation du carbure. — J'ai chauffé 6 heures au bain d'huile à 160-170° dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de phényl-4 décanol-4 et d'acide oxalique en proportions moléculaires.

Après refroidissement, le contenu est repris par l'eau, décanté et lavé jusqu'à neutralité. Le carbure passe à la distillation de 270 à 275° sous 761 mm.

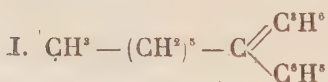
Constantes physiques

Densité. — Poids de subst. à 13° = 2.9795 ; à 0° = 2.9950 ; poids d'eau à 15° = 3.3187. D'ou $D_{15}^{13} = 0.895$
 $D_4^0 = 0.901$.

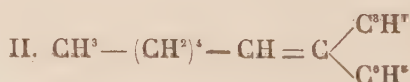
Indice de réfraction. — La déviation observée est de 35°10 à 13°, ce qui correspond à un indice égal à $N_D^{13} = 1.51502$. La réfraction mol. qu'on en peut déduire est R. M. = 72.9 ; la valeur calc. est de 73.4.

Combustion. — Subst. 0.1835 ; CO², 0.5725 ; H²O, 0.1867 ; soit en centièmes : C, 84.59 ; H, 11.30. Calculé pour C¹⁶H²⁴ : C, 84.72 ; H, 11.11.

Etude du carbure. — D'après la théorie, le phényl-4 décanol-4 se déshydrate, en donnant un carbure de forme.



Phényl-4 décène-3



Phényl-4 décène-4

Or, par l'oxydation permanganique, on obtient la phényl-n-hexylcétone et l'acide propionique, donc il correspond à la formule I.

Expérience. — Partie de 10 gr. de carbure, j'ai recueilli 5 gr. de phényl n-hexylcétone passant de 268 à 273° sous la pression normale. Cette cétone, redistillée, passe à 270-272°; elle se prend dans la glace en cristaux fondants à 16°. La semicarbazone a été préparée avec d'assez grandes difficultés; elle fond à 117° au bloc Maquenne.

La phénylhexylcétone a été déjà étudiée par divers auteurs. Je cite: MM. P. Sabatier et A. Mailhe (1), A. Auger (2), N. Colacicchi (3). Les constantes physiques qu'ils donnent (4) sont voisines de celles que j'ai trouvé moi-même.

De la liqueur alcaline, j'ai extrait un produit sirupeux; l'analyse de son sel d'argent correspond au propionate d'argent.

Dosage d'argent. — Subst. 0.1532; Poids d'argent trouvé 0.0913. Teneur en argent du C^3H^{502} Ag.: Calculée = 59.64 o/o. Trouvée = 59.54 o/o.

1. M. P. Sabatier et A. Mailhe, *C. R.*, 1914, t. CLVIII, p. 834.

2. A. Auger, *Bull. Soc. Chim.*, Nle série, 1887, t. XLVII, p. 50.

3. N. Colacicchi, *Chem. Centralblatt*, 1911, 1, 382; *R. Accad. dei Lincei*, Roma (5), 19, p. 603.

4. Point d'ébullition du phényln-hexylcétone 273-275, elle cristallise dans un mélange réfrigérant et fond à 17°. P. F de la semi-carbazone 118-119. M. A. Auger indique le point d'ébullition de la cétone de 267° sous 740 mm.

CONCLUSIONS

L'ensemble des faits observés au cours de ce travail permet de formuler les conclusions suivantes :

1° J'indique une méthode de préparation du propyl n-hexylcarbinol qui offre l'avantage, sur la méthode classique de G. Wagner, d'être rapide et avantageuse ; elle permet de l'obtenir avec un rendement de 67 0/0, double de celui fourni par le procédé de Wagner.

2° Il a été possible de préparer quelques produits nouveaux de substitution du propyl n-hexylcarbinol : l'éther acétique, l'éther allophanique, l'uréthane et l'éther acide phtalique.

Le propyl n-hexylcarbinol a été soumis sans succès au dédoublement en isomères optiques.

3° J'ai étudié l'action de la propyl n-hexylcétone sur divers composés magnésiens et je suis arrivé à l'obtention d'un certain nombre d'alcools tertiaires avec des rendements relativement satisfaisants. L'action de cette cétone assez vive quand il s'agit de combinaisons organo-magnésiennes contenant les restes méthyle, éthyle et phényle, est moins énergique avec celles qui contiennent les restes pro-

pyle et butyle, et presque nulle avec celles à radical ramifié (iso-propyle et iso-butyle).

4° En possession de ces alcools tertiaires, j'ai étudié leurs propriétés et je suis arrivé à des conclusions qui peuvent être résumées comme suit :

a) Tous ces alcools se déshydratent si on les soumet à un essai de distillation sous la pression ordinaire.

b) Leurs éthers acétiques, eux-mêmes, possèdent cette instabilité. Il a été possible d'en isoler quelques-uns à l'état pur avec d'assez grandes difficultés, en effectuant l'éthérification avec l'anhydride acétique sur les trois premiers termes. En répétant l'expérience sur les autres termes de la série, j'ai remarqué que l'anhydride n'éthérifie pas la fonction alcool tertiaire, mais il y a transformation presque intégrale en carbure.

c) L'action de l'acide cyanique sur ces alcools a fourni uniquement des uréthanes, généralement cristallisées et solubles à froid dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

5° J'ai effectué la déshydratation des alcools par l'acide oxalique anhydre ; d'autre part, j'ai étudié pour chacun des hydrocarbures éthyléniques obtenus la position de la double liaison éthylénique dans la molécule en déterminant la nature de leurs produits d'oxydation par le MnO_4K . La double liaison est rompue sous l'action de l'oxydant : il y a formation de méthyl n-hexylcétone pour le propène⁴ octane⁴ et de phényl n-hexylcétone dans le cas

du propène-4 phénylheptène-4 ; pour les autres termes de la série il se forme de la propyl n-hexylcétone. -

Voici la liste des composés nouveaux isolés au cours de ce travail :

- Allophanate du propyl n-hexylcarbinol.
- Uréthane du propyl n-hexylcarbinol
- Ether acétique du propyl n-hexylcarbinol.
- Phtalate acide du propyl n-hexylcarbinol.
- Sel de calcium de phtalate acide du propyl n-hexylcarbinol.
- Semicarbazone de la propyl n-hexylcétone.
- Isobutyl n-hexylcarbinol (méthyl-2 décanol-4).
- Isobutyl n-hexylcétone (méthyl-2 décanone-4).
- Méthyl-4 décanol-4.
- Uréthane du méthyl-4 décanol-4.
- Ether acétique du méthyl-4 décanol-4.
- Carbure éthylénique du méthyl-4 décanol-4 (méthyl-4 décène-3).
- Ethyl-4 décanol-4.
- Uréthane de l'éthyl-4 décanol-4.
- Ether-acétique de l'éthyl-4 décanol-4.
- Carbure éthylénique de l'éthyl-4 décanol-4 (éthène-4 décane-4).
- Propyl-4 décanol-4.
- Uréthane du propyl-4 décanol-4.
- Ether-acétique du propyl-4 décanol-4.
- Carbure éthylénique du propyl-4 décanol-4 (propyl-4 décène-3).
- Iso propyl-4 décanol-4 (métho-1 éthyl-4 décanol-4).
- Uréthane du métho-1 éthyl-4 décanol-4.
- Carbure éthylénique du métho-1 éthyl-4 décanol-4 [(méthopropène₂)₂ ,décane].
- Butyl-4 décanol-4 (propyl-4 undécanol-5).
- Uréthane du propyl-4 undécanol-5.
- Ether-acétique du propyl-4 undécanol-5.

Carbure éthylénique du propyl-4 undécanol-5 (propyl-4 undécène-4).

Iso-butyl-4 décanol-4 (Méthyl-2 propyl-4 décanol-4).

Uréthane du méthyl-2 propyl-4 décanol-4.

Carbure éthylénique du méthyl-2 propyl-4 décanol-4 (méthyl-2 propyl-4 décène-3).

Phényl-4 décanol-4.

Uréthane du phényl-4 décanol-4.

Carbure éthylénique du phényl-4 décanol-4 (phényl-4 décène-3).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

CRYOSCOPIE ET ÉBULLIOSCOPIE

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1924

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

Vu et permis d'imprimer .

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

MAURELLET

